

Verfahren zur Herstellung von Dinitrilen

Beschreibung

5 Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Adipodinitril und Methylglutarnitril.

Eine Beschreibung der Grundzüge eines zusammenhängenden Verfahrens zur Herstellung von Adipodinitril kann US 4,080,374 entnommen werden, wobei 1,3-Butadien 10 beispielsweise gemäß US 3,496,215 mit Cyanwasserstoff unter Erhalt einer Mischung, enthaltend 3-Pentennitril und 2-Methyl-3-butennitril, umgesetzt wird. 2-Methyl-3-butennitril kann beispielsweise gemäß US 3,542,874 zu 3-Pentennitril isomerisiert werden. In einem weiteren Schritt wird das so erhaltene 3-Pentennitril beispielsweise gemäß US 3,752,839 mit Cyanwasserstoff zu einer Mischung umgesetzt, enthaltend Adipodinitril und Methylglutarnitril.

15 Die bekannten Verfahren zur Herstellung von Adipodinitril und Methylglutarnitril weisen eine Vielzahl von Verfahrensschritten auf. Auch einzelne Verfahrensschritte und Ausgestaltungen und deren Verbesserungen sind bereits diskutiert worden.

20 So beschreiben beispielsweise US 3,773,809 und US 4,385,007 Verfahren zur Extraktion von Nickel(0)-Katalysatoren, die in Hydrocyanierungsprozessen verwendet werden, aus Mischungen, die 3- bzw. 4-Pentennitrile enthalten. Dabei wird ein Umsatz von mehr als 60 % in der Hydrocyanierung vorausgesetzt. Diese Umsatzgrade lassen sich jedoch nur mit großen Verlusten an Nickel(0)-Katalysatoren erreichen.

25 Die Behandlung der in der Extraktion erhaltenen Ströme ist in US 4,080,374 beschrieben, welche ein Verfahren zur Aufarbeitung von Hydrocyanierungsasträgen durch Extraktion, Zentrifugieren des Raffinats und anschließender Destillation beschreibt, um Nitrile und das Extraktionsmittel aus der Adipodinitril-reichen Phase der Extraktion zurückzugewinnen. Bei dieser Rückgewinnung werden jedoch durch die Notwendigkeit, 30 das Extraktionsmittel und Pentennitril aus dem Katalysatorstrom möglichst vollständig zurückzugewinnen, bei technisch sinnvollen Drücken so hohe Temperaturen erreicht, die zu einer zumindest partiellen Zersetzung des Wertproduktes Adipodinitril, beispielsweise durch Reaktion mit dem jeweilig verwendeten Promotor Zinkchlorid oder Triphenylbor führen.

35 Bezuglich der Aufarbeitung von Reaktionsasträgen der Hydrocyanierung von Pentennitril zu Adipodinitril mit Rückführung von nicht umgesetztem Pentennitril ist ferner US 40 3,564,040 zu erwähnen, welche die Entfernung von trans-2-Pentennitril aus einer Mi-

schung aus cis-, trans-3-Pentennitrilen und 4-Pentennitrilen durch katalytische Isomerisierung des trans-2-Pentennitrils zu cis-2-Pentennitril beschreibt. An die Isomerisierung schließt sich eine fraktionierende Destillation zur Abtrennung von cis-2-Pentennitril und einer Rückführung des Pentennitilstromes mit dem restlichen trans-2-Pentennitril, welches im Reaktor zu cis-2-Pentennitril isomerisiert wird, an. Aus den Beispielen der US 3,564,040 ergibt sich, dass eine Vergiftung der Katalysatoren für die Hydrocyanierung bereits durch 2,5 Gew.- % trans-2-Pentennitril gegeben ist.

Bezüglich der Abtrennung von cis-2-Pentennitrilen aus Mischungen von 3- und 4-Pentennitrilen sind US 3,852,325 und US 3,852,327 zu erwähnen, welche die Isomerisierung von trans-2-Pentennitril mit Triarylborhalogenid bzw. Nickel(0) mit Tritolylphosphit-Liganden mit Lewissäurezusatz beschreiben, um trans-2-Pentennitril in cis-2-Pentennitril zu überführen, das sich leichter von 3-Pentennitrilen abtrennen lässt.

Die Aufarbeitung von Adipodinitril ist in US 3,766,241 beschrieben, welche die Aufarbeitung von Hydrocyanierungsausträgen durch deren Behandlung mit Ammoniak betrifft, um Zink(II)-chlorid, das in der Hydrocyanierung als Promotor verwendet wird, als Ammoniak-Addukt auszufällen.

Die bisher bekannten einzelnen Verfahrensschritte, die nötig sind, um aus einem Hydrocyanierungsgemisch Adipodinitril zu isolieren sowie nicht umgesetztes Pentennitril und den Nickel(0)-Katalysator in das Verfahren zur Vermeidung von Einsatzstoffverlusten zurückzuführen, führen durch Wertprodukt- und Katalysatorverluste nicht zu zufrieden stellenden Ergebnissen.

Demnach war es Aufgabe der vorliegenden Erfindung, ein integriertes Verfahren zur Herstellung von Adipodinitril und Methylglutarnitril bereitzustellen, das die zuvor diskutierten Nachteile der Verfahren des Standes der Technik im Wesentlichen vermeidet und vorzugsweise die nachstehend aufgeführten Vorteile zeigt.

Diese Aufgabe wird gelöst durch das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung von Adipodinitril und Methylglutarnitril.

Das erfindungsgemäße Verfahren ist durch die folgenden Verfahrensschritte gekennzeichnet:

(a) Umsetzung eines Pentennitrite enthaltenden Eduktstroms mit Cyanwasserstoff in Gegenwart mindestens eines Katalysators und mindestens eines Promotors unter Erhalt eines Reaktionsstroms, der Pentennitrite, den mindestens einen Katalysator, Katalysatorabbauprodukte, den mindestens einen Promotor, Adipodinitril und Methylglutarnitril, enthält,

(b) Destillation des Reaktionsstroms unter Erhalt eines an Pentennitrilen abgereicherten Stromes 3, der den mindestens einen Katalysator, Katalysatorabbauprodukte, den mindestens einen Promotor, Adipodinitril und Methylglutarnitril enthält, als Sumpfprodukt und eines an Pentennitrilen abgereicherten Stromes 4 als Kopfprodukt,

(c) Extraktion des Stromes 3 mit einem Extraktionsmittel enthalten in Strom 5 unter Erhalt eines mit Extraktionsmittel angereicherten Stromes 6 als Kopfprodukt, der den Katalysator enthält, und eines an Extraktionsmittel abgereicherten Stromes 7 als Sumpfprodukt, der Katalysatorabbauprodukte, den mindestens einen Promotor, Pentennitrile, Adipodinitril und Methylglutarnitril enthält,

(d) Destillation des Stromes 6 unter Erhalt eines den Katalysator enthaltenden Stromes 8 als Sumpfprodukt und eines das Extraktionsmittel enthaltenden Stromes 9 als Kopfprodukt,

(e) Destillation des Stromes 7 unter Erhalt eines Stromes 10 als Sumpfprodukt, der Katalysatorabbauprodukte, den mindestens einen Promotor, Pentennitrile, Adipodinitril und Methylglutarnitril enthält, und eines das Extraktionsmittel enthaltenden Stromes 11 als Kopfprodukt,

(f) Destillation des Stromes 10 unter Erhalt eines Stromes 12 als Sumpfprodukt, der Katalysatorabbauprodukte, den mindestens einen Promotor, Adipodinitril und Methylglutarnitril enthält, und eines Pentennitrile enthaltenden Stromes 13 als Kopfprodukt,

(g) Destillation des Stromes 12 unter Erhalt eines Stromes 14 als Sumpfprodukt, der Katalysatorabbauprodukte und den mindestens einen Promotor enthält, und eines Stromes 15 als Kopfprodukt, der Adipodinitril und Methylglutarnitril enthält,

(h) Destillation des Stromes 15 unter Erhalt eines Adipodinitril enthaltenden Stromes 16 als Sumpfprodukt und eines Methylglutarnitril enthaltenden Stromes 17 als Kopfprodukt.

In **Verfahrensstufe (a)** erfolgt die Umsetzung eines Eduktstromes, der Pentennitrile enthält, mit Cyanwasserstoff in Gegenwart mindestens eines Katalysators und mindestens eines Promotors unter Erhalt eines Reaktionsstroms, der Pentennitrile, den mindestens einen Katalysator, Katalysatorabbauprodukte, den mindestens einen Promotor, Adipodinitril und Methylglutarnitril enthält. Weiterer Bestandteil des Reaktionsstroms ist Valeriansäure.

Der hierbei eingesetzte Eduktstrom stammt vorzugsweise aus der homogenen Hydrocyanierung von Butadien in Gegenwart eines Nickel(0)-Katalysators, die aus dem Stand der Technik an sich bekannt ist.

5 Als Katalysator in Verfahrensschritt (a) werden vorzugsweise Nickel(0)-Phosphorigand-Komplexe verwendet.

Bei den Ni(0)-Komplexen, die phosphorhaltige Liganden und/oder freie phosphorhaltige Liganden enthalten, handelt es sich bevorzugt um homogen gelöste Nickel(0)-Komplexe.

10

Die phosphorhaltigen Liganden der Nickel(0)-Komplexe und die freien phosphorhaltigen Liganden sind vorzugsweise ausgewählt aus mono- oder bidentaten Phosphenen, Phosphiten, Phosphiniten und Phosphoniten.

15 Diese phosphorhaltigen Liganden weisen vorzugsweise die Formel I auf:



Unter Verbindung I wird im Sinne der vorliegenden Erfindung eine einzelne Verbindung 20 oder ein Gemisch verschiedener Verbindungen der vorgenannten Formel verstanden.

Erfindungsgemäß sind X^1 , X^2 , X^3 unabhängig voneinander Sauerstoff oder Einzelbindung. Falls alle der Gruppen X^1 , X^2 und X^3 für Einzelbindungen stehen, so stellt Verbindung I ein Phosphin der Formel $P(R^1R^2R^3)$ mit den für R^1 , R^2 und R^3 in dieser Beschreibung genannten Bedeutungen dar.

Falls zwei der Gruppen X^1 , X^2 und X^3 für Einzelbindungen stehen und eine für Sauerstoff, so stellt Verbindung I ein Phosphinit der Formel $P(OR^1)(R^2)(R^3)$ oder $P(R^1)(OR^2)(R^3)$ oder $P(R^1)(R^2)(OR^3)$ mit den für R^1 , R^2 und R^3 weiter unten genannten Bedeutungen dar.

Falls eine der Gruppen X^1 , X^2 und X^3 für eine Einzelbindung steht und zwei für Sauerstoff, so stellt Verbindung I ein Phosphonit der Formel $P(OR^1)(OR^2)(R^3)$ oder $P(R^1)(OR^2)(OR^3)$ oder $P(OR^1)(R^2)(OR^3)$ mit den für R^1 , R^2 und R^3 in dieser Beschreibung genannten Bedeutungen dar.

In einer bevorzugten Ausführungsform sollten alle der Gruppen X^1 , X^2 und X^3 für Sauerstoff stehen, so dass Verbindung I vorteilhaft ein Phosphit der Formel $P(OR^1)(OR^2)(OR^3)$ mit den für R^1 , R^2 und R^3 weiter unten genannten Bedeutungen darstellt.

Erfindungsgemäß stehen R¹, R², R³ unabhängig voneinander für gleiche oder unterschiedliche organische Reste. Als R¹, R² und R³ kommen unabhängig voneinander Alkylreste, vorzugsweise mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen, wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-
 5 Propyl, n-Butyl, i-Butyl, s-Butyl, t-Butyl, Aryl-Gruppen, wie Phenyl, o-Tolyl, m-Tolyl, p-Tolyl, 1-Naphthyl, 2-Naphthyl, oder Hydrocarbyl, vorzugsweise mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, wie 1,1'-Biphenol, 1,1'-Binaphthol in Betracht. Die Gruppen R¹, R² und R³ können miteinander direkt, also nicht allein über das zentrale Phosphor-Atom, verbunden sein. Vorzugsweise sind die Gruppen R¹, R² und R³ nicht miteinander direkt verbunden.
 10

In einer bevorzugten Ausführungsform kommen als Gruppen R¹, R² und R³ Reste ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Phenyl, o-Tolyl, m-Tolyl und p-Tolyl in Betracht. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform sollten dabei maximal zwei der Gruppen R¹, R² und R³ Phenyl-Gruppen sein.
 15

In einer anderen bevorzugten Ausführungsform sollten dabei maximal zwei der Gruppen R¹, R² und R³ o-Tolyl-Gruppen sein.

20 Als besonders bevorzugte Verbindungen I können solche der Formel I a

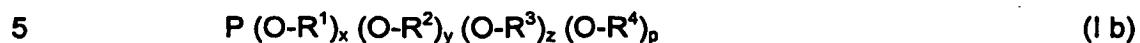


eingesetzt werden, wobei w, x, y und z eine natürliche Zahl bedeuten, und folgende Bedingungen gelten: w + x + y + z = 3 und w, z ≤ 2.
 25

Solche Verbindungen I a sind z.B. (p-Tolyl-O-)(Phenyl-O-)₂P, (m-Tolyl-O-)(Phenyl-O-)₂P, (o-Tolyl-O-)(Phenyl-O-)₂P, (p-Tolyl-O-)₂(Phenyl-O-)P, (m-Tolyl-O-)₂(Phenyl-O-)P, (o-Tolyl-O-)₂(Phenyl-O-)P, (m-Tolyl-O-)(p-Tolyl-O-)(Phenyl-O-)P, (o-Tolyl-O-)(p-Tolyl-O-)(Phenyl-O-)P, (o-Tolyl-O-)(m-Tolyl-O-)(Phenyl-O-)P, (p-Tolyl-O-)₃P, (m-Tolyl-O-)(p-Tolyl-O-)₂P, (o-Tolyl-O-)(p-Tolyl-O-)₂P, (m-Tolyl-O-)₂(p-Tolyl-O-)P, (o-Tolyl-O-)₂(p-Tolyl-O-)P, (o-Tolyl-O-)(m-Tolyl-O-)(p-Tolyl-O-)P, (m-Tolyl-O-)₃P, (o-Tolyl-O-)(m-Tolyl-O-)₂P (o-Tolyl-O-)₂(m-Tolyl-O-)P, oder Gemische solcher Verbindungen.
 30

35 Gemische enthaltend (m-Tolyl-O-)₃P, (m-Tolyl-O-)₂(p-Tolyl-O-)P, (m-Tolyl-O-)(p-Tolyl-O-)₂P und (p-Tolyl-O-)₃P kann man beispielsweise durch Umsetzung eines Gemisches enthaltend m-Kresol und p-Kresol, insbesondere im Molverhältnis 2 : 1, wie es bei der destillativen Aufarbeitung von Erdöl anfällt, mit einem Phosphortrihalogenid, wie Phosphortrichlorid, erhalten.

In einer anderen, ebenfalls bevorzugten Ausführungsform kommen als phosphorhaltige Liganden die in der DE-A 199 53 058 näher beschriebenen Phosphite der Formel I b in Betracht:



mit

10 R^1 : aromatischer Rest mit einem C₁-C₁₈-Alkylsubstituenten in o-Stellung zu dem Sauerstoffatom, das das Phosphoratom mit dem aromatischen System verbindet, oder mit einem aromatischen Substituenten in o-Stellung zu dem Sauerstoffatom, das das Phosphoratom mit dem aromatischen System verbindet, oder mit einem in o-Stellung zu dem Sauerstoffatom, das das Phosphoratom mit dem aromatischen System verbindet, anellierten aromatischen System,

15 R^2 : aromatischer Rest mit einem C₁-C₁₈-Alkylsubstituenten in m-Stellung zu dem Sauerstoffatom, das das Phosphoratom mit dem aromatischen System verbindet, oder mit einem aromatischen Substituenten in m-Stellung zu dem Sauerstoffatom, das das Phosphoratom mit dem aromatischen System verbindet, oder mit einem in m-Stellung zu dem Sauerstoffatom, das das Phosphoratom mit dem aromatischen System verbindet, anellierten aromatischen System, wobei der aromatische Rest in o-Stellung zu dem Sauerstoffatom, das das Phosphoratom mit dem aromatischen System verbindet, ein Wasserstoffatom trägt,

25 R^3 : aromatischer Rest mit einem C₁-C₁₈-Alkylsubstituenten in p-Stellung zu dem Sauerstoffatom, das das Phosphoratom mit dem aromatischen System verbindet, oder mit einem aromatischen Substituenten in p-Stellung zu dem Sauerstoffatom, das das Phosphoratom mit dem aromatischen System verbindet, wobei der aromatische Rest in o-Stellung zu dem Sauerstoffatom, das das Phosphoratom mit dem aromatischen System verbindet, ein Wasserstoffatom trägt,

30 R^4 : aromatischer Rest, der in o-, m- und p-Stellung zu dem Sauerstoffatom, das das Phosphoratom mit dem aromatischen System verbindet, andere als die für R^1 , R^2 und R^3 definierten Substituenten trägt, wobei der aromatische Rest in o-Stellung zu dem Sauerstoffatom, das das Phosphoratom mit dem aromatischen System verbindet, ein Wasserstoffatom trägt,

x : 1 oder 2,

40 y, z, p: unabhängig voneinander 0, 1 oder 2 mit der Maßgabe, dass $x+y+z+p = 3$.

Bevorzugte Phosphite der Formel I b sind der DE-A 199 53 058 zu entnehmen. Als Rest R¹ kommen vorteilhaft o-Tolyl-, o-Ethyl-phenyl-, o-n-Propyl-phenyl-, o-Isopropyl-phenyl-, o-n-Butyl-phenyl-, o-sek-Butyl-phenyl-, o-tert-Butyl-phenyl-, (o-Phenyl)-Phenyl- oder 1-Naphthyl- Gruppen in Betracht.

Als Rest R² sind m-Tolyl-, m-Ethyl-phenyl-, m-n-Propyl-phenyl-, m-Isopropyl-phenyl-, m-n-Butyl-phenyl-, m-sek-Butyl-phenyl-, m-tert-Butyl-phenyl-, (m-Phenyl)-Phenyl- oder 2-Naphthyl- Gruppen bevorzugt.

Als Rest R³ kommen vorteilhaft p-Tolyl-, p-Ethyl-phenyl-, p-n-Propyl-phenyl-, p-Isopropyl-phenyl-, p-n-Butyl-phenyl-, p-sek-Butyl-phenyl-, p-tert-Butyl-phenyl- oder (p-Phenyl)-Phenyl-Gruppen in Betracht.

Rest R⁴ ist bevorzugt Phenyl. Vorzugsweise ist p gleich null. Für die Indizes x, y, z und p in Verbindung I b ergeben sich folgende Möglichkeiten:

| x | y | z | p |
|---|---|---|---|
| 1 | 0 | 0 | 2 |
| 1 | 0 | 1 | 1 |
| 1 | 1 | 0 | 1 |
| 2 | 0 | 0 | 1 |
| 1 | 0 | 2 | 0 |
| 1 | 1 | 1 | 0 |
| 1 | 2 | 0 | 0 |
| 2 | 0 | 1 | 0 |
| 2 | 1 | 0 | 0 |

Bevorzugte Phosphite der Formel I b sind solche, in denen p gleich null ist sowie R¹, R² und R³ unabhängig voneinander ausgewählt sind aus o-Isopropyl-phenyl, m-Tolyl und

5 p-Tolyl, und R⁴ Phenyl ist.

Besonders bevorzugte Phosphite der Formel I b sind solche, in denen R¹ der o-Isopropyl-phenyl-Rest, R² der m-Tolylrest und R³ der p-Tolylrest ist mit den in der vorstehenden Tabelle genannten Indizes; außerdem solche, in denen R¹ der o-Tolylrest,

10 R² der m-Tolylrest und R³ der p-Tolylrest ist mit den in der Tabelle genannten Indizes; weiterhin solche, in denen R¹ der 1-Naphthylrest, R² der m-Tolylrest und R³ der p-

Tolylrest ist mit den in der Tabelle genannten Indizes; außerdem solche, in denen R¹ der o-Tolylrest, R² der 2-Naphthylrest und R³ der p-Tolylrest ist mit den in der Tabelle genannten Indizes; und schließlich solche, in denen R¹ der o-Isopropyl-phenyl-Rest, R²

15 der 2-Naphthylrest und R³ der p-Tolylrest ist mit den in der Tabelle genannten Indizes; sowie Gemische dieser Phosphite.

Phosphite der Formel I b können erhalten werden, indem man

20 a) ein Phosphortrihalogenid mit einem Alkohol ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus R¹OH, R²OH, R³OH und R⁴OH oder deren Gemische umsetzt unter Erhalt eines Dihalogenophosphorigsäuremonoesters,

25 b) den genannten Dihalogenophosphorigsäuremonoester mit einem Alkohol ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus R¹OH, R²OH, R³OH und R⁴OH oder deren Gemische umsetzt unter Erhalt eines Monohalogenophosphorigsäureesters und

30 c) den genannten Monohalogenophosphorigsäureester mit einem Alkohol ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus R¹OH, R²OH, R³OH und R⁴OH oder deren

Gemische umsetzt unter Erhalt eines Phosphits der Formel I b.

Die Umsetzung kann in drei getrennten Schritten durchgeführt werden. Ebenso können zwei der drei Schritte kombiniert werden, also a) mit b) oder b) mit c). Alternativ können 5 alle der Schritte a), b) und c) miteinander kombiniert werden.

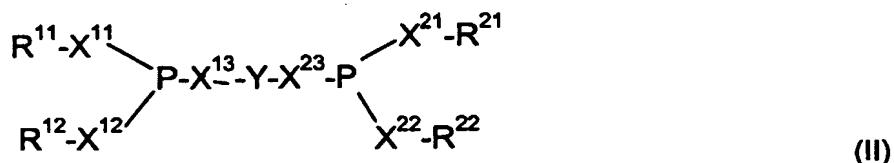
Dabei kann man geeignete Parameter und Mengen der Alkohole ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus R¹OH, R²OH, R³OH und R⁴OH oder deren Gemische durch einige einfache Vorversuche leicht ermitteln.

10 Als Phosphortrihalogenid kommen grundsätzlich alle Phosphortrihalogenide, vorzugsweise solche, in denen als Halogenid Cl, Br, I, insbesondere Cl, eingesetzt wird, sowie deren Gemische in Betracht. Es können auch Gemische verschiedener gleich oder unterschiedlich halogensubstituierter Phosphine als Phosphortrihalogenid eingesetzt 15 werden. Besonders bevorzugt ist PCl₃. Weitere Einzelheiten zu den Reaktionsbedingungen bei der Herstellung der Phosphite I b und zur Aufarbeitung sind der DE-A 199 53 058 zu entnehmen.

20 Die Phosphite I b können auch in Form eines Gemisches verschiedener Phosphite I b als Ligand verwendet werden. Ein solches Gemisch kann beispielsweise bei der Herstellung der Phosphite I b anfallen.

Es ist allerdings bevorzugt, dass der phosphorhaltige Ligand mehrzähnig, insbesondere zweizähnig ist. Daher weist der verwendete Ligand vorzugsweise die Formel II

25



auf, worin bedeuten

30 X¹¹, X¹², X¹³, X²¹, X²², X²³ unabhängig voneinander Sauerstoff oder Einzelbindung

R¹¹, R¹² unabhängig voneinander gleiche oder unterschiedliche, einzelne oder verbrückte organische Reste

35 R²¹, R²² unabhängig voneinander gleiche oder unterschiedliche, einzelne oder verbrückte organische Reste,

Y

Brückengruppe

Unter Verbindung II wird im Sinne der vorliegenden Erfindung eine einzelne Verbindung oder ein Gemisch verschiedener Verbindungen der vorgenannten Formel verstanden.

In einer bevorzugten Ausführungsform können X^{11} , X^{12} , X^{13} , X^{21} , X^{22} , X^{23} Sauerstoff darstellen. In einem solchen Fall ist die Brückengruppe Y mit Phosphit-Gruppen verknüpft.

10

In einer anderen bevorzugten Ausführungsform können X^{11} und X^{12} Sauerstoff und X^{13} eine Einzelbindung oder X^{11} und X^{13} Sauerstoff und X^{12} eine Einzelbindung darstellen, so dass das mit X^{11} , X^{12} und X^{13} umgebene Phosphoratom Zentralatom eines Phosphonits ist. In einem solchen Fall können X^{21} , X^{22} und X^{23} Sauerstoff oder X^{21} und X^{22} Sauerstoff und X^{23} eine Einzelbindung oder X^{21} und X^{23} Sauerstoff und X^{22} eine Einzelbindung oder X^{23} Sauerstoff und X^{21} und X^{22} eine Einzelbindung oder X^{21} Sauerstoff und X^{22} und X^{23} eine Einzelbindung oder X^{21} , X^{22} und X^{23} eine Einzelbindung darstellen, so dass das mit X^{21} , X^{22} und X^{23} umgebene Phosphoratom Zentralatom eines Phosphits, Phosphonits, Phosphinit oder Phosphins, vorzugsweise eines Phosphonits, sein kann.

In einer anderen bevorzugten Ausführungsform können X^{13} Sauerstoff und X^{11} und X^{12} eine Einzelbindung oder X^{11} Sauerstoff und X^{12} und X^{13} eine Einzelbindung darstellen, so dass das mit X^{11} , X^{12} und X^{13} umgebene Phosphoratom Zentralatom eines Phosphonits ist. In einem solchen Fall können X^{21} , X^{22} und X^{23} Sauerstoff oder X^{23} Sauerstoff und X^{21} und X^{22} eine Einzelbindung oder X^{21} Sauerstoff und X^{22} und X^{23} eine Einzelbindung oder X^{21} , X^{22} und X^{23} eine Einzelbindung darstellen, so dass das mit X^{21} , X^{22} und X^{23} umgebene Phosphoratom Zentralatom eines Phosphits, Phosphinit oder Phosphins, vorzugsweise eines Phosphinit, sein kann.

30

In einer anderen bevorzugten Ausführungsform können X^{11} , X^{12} und X^{13} eine Einzelbindung darstellen, so dass das mit X^{11} , X^{12} und X^{13} umgebene Phosphoratom Zentralatom eines Phosphins ist. In einem solchen Fall können X^{21} , X^{22} und X^{23} Sauerstoff oder X^{21} , X^{22} und X^{23} eine Einzelbindung darstellen, so dass das mit X^{21} , X^{22} und X^{23} umgebene Phosphoratom Zentralatom eines Phosphits oder Phosphins, vorzugsweise eines Phosphins, sein kann.

Als Brückengruppe Y kommen vorzugsweise substituierte, beispielsweise mit C₁-C₄-Alkyl, Halogen, wie Fluor, Chlor, Brom, halogeniertem Alkyl, wie Trifluormethyl, Aryl, wie Phenyl, oder unsubstituierte Arylgruppen in Betracht, vorzugsweise solche mit 6 bis

20 Kohlenstoffatomen im aromatischen System, insbesondere Pyrocatechol, Bis(pheno-
nol) oder Bis(naphthol).

Die Reste R¹¹ und R¹² können unabhängig voneinander gleiche oder unterschiedliche
5 organische Reste darstellen. Vorteilhaft kommen als Reste R¹¹ und R¹² Arylreste, vor-
zugsweise solche mit 6 bis 10 Kohlenstoffatomen, in Betracht, die unsubstituiert oder
einfach oder mehrfach substituiert sein können, insbesondere durch C₁-C₄-Alkyl, Halo-
gen, wie Fluor, Chlor, Brom, halogeniertem Alkyl, wie Trifluormethyl, Aryl, wie Phenyl,
oder unsubstituierte Arylgruppen.

10 Die Reste R²¹ und R²² können unabhängig voneinander gleiche oder unterschiedliche
organische Reste darstellen. Vorteilhaft kommen als Reste R²¹ und R²² Arylreste, vor-
zugsweise solche mit 6 bis 10 Kohlenstoffatomen, in Betracht, die unsubstituiert oder
einfach oder mehrfach substituiert sein können, insbesondere durch C₁-C₄-Alkyl, Halo-
gen, wie Fluor, Chlor, Brom, halogeniertem Alkyl, wie Trifluormethyl, Aryl, wie Phenyl,
15 oder unsubstituierte Arylgruppen.

20 Die Reste R¹¹ und R¹² können einzeln oder verbrückt sein. Auch die Reste R²¹ und R²²
können einzeln oder verbrückt sein. Die Reste R¹¹, R¹², R²¹ und R²² können alle ein-
zeln, zwei verbrückt und zwei einzeln oder alle vier verbrückt sein in der beschriebenen
Art.

25 In einer besonders bevorzugten Ausführungsform kommen die in US 5,723,641 ge-
nannten Verbindungen der Formel I, II, III, IV und V in Betracht. In einer besonders
bevorzugten Ausführungsform kommen die in US 5,512,696 genannten Verbindungen
der Formel I, II, III IV, V, VI und VII, insbesondere die dort in den Beispielen 1 bis 31
eingesetzten Verbindungen, in Betracht. In einer besonders bevorzugten Ausführungs-
form kommen die in US 5,821,378 genannten Verbindungen der Formel I, II, III, IV, V,
VI, VII, VIII, IX, X, XI, XII, XIII, XIV und XV, insbesondere die dort in den Beispielen 1
30 bis 73 eingesetzten Verbindungen, in Betracht.

35 In einer besonders bevorzugten Ausführungsform kommen die in US 5,512,695 ge-
nannten Verbindungen der Formel I, II, III, IV, V und VI, insbesondere die dort in den
Beispielen 1 bis 6 eingesetzten Verbindungen, in Betracht. In einer besonders bevor-
zugten Ausführungsform kommen die in US 5,981,772 genannten Verbindungen der
Formel I, II, III, IV, V, VI, VII, VIII, IX, X, XI, XII, XIII und XIV, insbesondere die dort in
den Beispielen 1 bis 66 eingesetzten Verbindungen, in Betracht.

40 In einer besonders bevorzugten Ausführungsform kommen die in US 6,127,567 ge-
nannten Verbindungen und dort in den Beispielen 1 bis 29 eingesetzten Verbindungen

in Betracht. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform kommen die in US 6,020,516 genannten Verbindungen der Formel I, II, III, IV, V, VI, VII, VIII, IX und X, insbesondere die dort in den Beispielen 1 bis 33 eingesetzten Verbindungen, in Betracht. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform kommen die in US 5,959,135 5 genannten Verbindungen und dort in den Beispielen 1 bis 13 eingesetzten Verbindungen in Betracht.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform kommen die in US 5,847,191 genannten Verbindungen der Formel I, II und III in Betracht. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform kommen die in US 5,523,453 genannten Verbindungen, insbesondere die dort in Formel 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 10 20 und 21 dargestellten Verbindungen, in Betracht. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform kommen die in WO 01/14392 genannten Verbindungen, vorzugsweise die dort in Formel V, VI, VII, VIII, IX, X, XI, XII, XIII, XIV, XV, XVI, XVII, XXI, 15 XXII, XXIII dargestellten Verbindungen, in Betracht.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform kommen die in WO 98/27054 genannten Verbindungen in Betracht. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform kommen die in WO 99/13983 genannten Verbindungen in Betracht. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform kommen die in WO 99/64155 genannten Verbindungen 20 in Betracht.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform kommen die in der deutschen Patentanmeldung DE 100 380 37 genannten Verbindungen in Betracht. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform kommen die in der deutschen Patentanmeldung DE 100 460 25 genannten Verbindungen in Betracht. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform kommen die in der deutschen Patentanmeldung DE 101 502 85 genannten Verbindungen 25 in Betracht.

30 In einer besonders bevorzugten Ausführungsform kommen die in der deutschen Patentanmeldung DE 101 502 86 genannten Verbindungen in Betracht. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform kommen die in der deutschen Patentanmeldung DE 102 071 65 genannten Verbindungen in Betracht. In einer weiteren besonders bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung kommen die in der US 35 2003/0100442 A1 genannten phosphorhaltigen Chelatliganden in Betracht.

In einer weiteren besonders bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung kommen die in der nicht vorveröffentlichten deutschen Patentanmeldung Aktenzeichen 40 DE 103 50 999:2 vom 30.10.2003 genannten phosphorhaltigen Chelatliganden in Betracht.

Die beschriebenen Verbindungen I, I a, I b und II sowie deren Herstellung sind an sich bekannt. Als phosphorhaltiger Ligand können auch Mischungen, enthaltend mindestens zwei der Verbindungen I, I a, I b und II, eingesetzt werden.

5

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens ist der phosphorhaltige Ligand des Nickel(0)-Komplexes und/oder der freie phosphorhaltige Ligand ausgewählt aus Tritolylphosphit, bidentaten phosphorhaltigen Chelatliganden, sowie den Phosphiten der Formel I b

10



worin R^1 , R^2 und R^3 unabhängig voneinander ausgewählt sind aus *o*-Isopropyl-phenyl, m-Tolyl und p-Tolyl, R^4 Phenyl ist; x gleich 1 oder 2 ist, und y , z , p unabhängig voneinander 0, 1 oder 2 sind mit der Maßgabe, dass $x+y+z+p = 3$ ist; und deren Mischungen.

Der Verfahrensschritt (a) des erfindungsgemäßen Verfahrens wird vorzugsweise bei einem absoluten Druck von 0,1 bis 10 bar, besonders bevorzugt 0,5 bis 2 bar, insbesondere 0,8 bis 1,5 bar, durchgeführt. Die Temperatur beträgt in Verfahrensschritt (a) vorzugsweise 40 bis 150 °C, besonders bevorzugt 50 bis 100 °C, insbesondere 60 bis 70 °C.

Der Verfahrensschritt (a) kann in jeder geeigneten, dem Fachmann bekannten Apparatur durchgeführt werden. Geeignet sind beispielsweise Reaktoren mit Rückvermischungscharakteristik.

In der Hydrocyanierung des Verfahrensschrittes (a) kann es zu einer partiellen Zersetzung des Katalysators kommen. Die hieraus resultierenden Abbauprodukte sind beispielsweise Nickel(II)-cyanid-haltige Komponenten. Als weitere Abbauprodukte entstehen beispielsweise hydrolysierte Phosphorverbindungen, die sich durch Reaktion der jeweils eingesetzten Stoffe I und II durch Spuren von Wasser ableiten, die in den Einsatzstoffen enthalten sein können, insbesondere im eingesetzten Cyanwasserstoff. Als weitere Abbauprodukte entstehen oxidierte Phosphorverbindungen, die sich durch Reaktion der jeweils eingesetzten Stoffe I und II zu Verbindungen mit Phosphoratomen in der Oxidationsstufe (V) durch Reaktion mit elementarem Sauerstoff oder durch Reaktion mit Peroxiden ableiten, die in den Einsatzstoffen enthalten sein können, insbesondere durch Leckage in der Apparatur oder durch Einlösen von Sauerstoff in Pentenitril, beispielsweise bei Lagerung, unter nachfolgender Bildung von Peroxid-Verbindungen der Pentenitrile. Als weitere Abbauprodukte, insbesondere der eingesetzten Chelatliganden II, können unter unvorteilhaften Bedingungen monodentate

Abbauprodukte, die sich durch beispielsweise thermisch induzierte oder protonen- oder basenkatalysierte Umlagerung der Reste an den Phosphoratomen der jeweiligen Strukturen ableiten und weniger Hydrocyanierungsaktivität als die Ausgangsstoffe besitzen, entstehen.

5

In der Hydrocyanierung des Verfahrensschrittes (a) bilden sich darüber hinaus im Allgemeinen 2-Pentennitrile, die bei der Verwendung von Nickel(0)-Katalysatoren mit monodentaten Liganden mit $ZnCl_2$ oder BPh_3 als Promotor Katalysatorgifte sind.

10

Der Promotor, der in Verfahrensschritt (a) des erfindungsgemäßen Verfahrens eingesetzt wird, wird vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus den Lewis-säuren $ZnCl_2$, $FeCl_2$, Et_2AlCl , $Et_3Al_2Cl_3$, $EtAlCl_2$ und BPh_3 .

15

Der Verfahrensschritt (a) kann in jeder geeigneten, dem Fachmann bekannten Vorrichtung durchgeführt werden. Für die Reaktion kommen hierfür übliche Apparaturen in Betracht, wie sie beispielsweise in: Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, 4. Ed. Vol. 20, John Wiley & Sons, New York 1996, Seiten 1040 bis 1055 beschrieben sind, wie Rührkesselreaktoren, Schlaufenreaktoren, Gasumlaufreaktoren, Blasensäulenreaktoren oder Rohrreaktoren, jeweils gegebenenfalls mit Vorrichtungen zur Abfuhr von Reaktionswärme. Die Reaktion kann in mehreren, wie zwei oder drei, Apparaten durchgeführt werden.

20

In Verfahrensschritt (b) erfolgt eine Destillation des Reaktionsstroms unter Erhalt eines an Pentennitrilen angereicherten Stromes 3 als Sumpfprodukt, der den mindestens einen Katalysator, Katalysatorabbauprodukte, den mindestens einen Promotor, Adipodinitril und Methylglutarnitriol enthält, und eines an Pentennitrilen angereicherten Stromes 4 als Kopfprodukt.

25

Eine wesentliche Abtrennung der Pentennitrile vor der sich anschließenden Extraktion in Verfahrensschritt (c) ist vorteilhaft, da andernfalls eine Phasentrennung in der Extraktion gegebenenfalls erschwert oder verhindert wird und die Effizienz der Extraktion von Katalysatorbestandteilen aus dem Hydrocyanierungsastrag durch hohe Pentennitrilkonzentration nachteilig beeinflusst wird.

30

Die Verdampfung von Verfahrensschritt (b) kann einstufig oder in mehreren in Serie ausgeführten Stufen bei unterschiedlichen Temperaturen und Drücken erfolgen. Weiterhin kann die Verdampferstufe von Verfahrensschritt (b) als Destillationskolonne ausgeführt werden, wobei der Betrieb als Verstärkungs- oder Abtriebskolonne möglich ist. In einer bevorzugten Ausführungsform wird die Verdampferstufe (b) als Destillationskolonne in Abtriebsfahrweise betrieben.

40

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird mindestens eine der Verdampferstufen von Verfahrensschritt (b) mit einem geteilten Sumpf betrieben, wobei man aus einem ersten Sumpf der betreffenden Verdampferstufe den im Verhältnis zum Sumpfabzugsstrom im Allgemeinen großen Umlaufstrom zum Verdampfer fährt, den flüssigen Ablaufstrom aus dem Verdampfer jedoch nicht direkt in den Sumpf zurückgibt, sondern in einen zweiten Sumpf, der vom ersten Sumpf getrennt ist, auffängt, aus dem zweiten Sumpf den Sumpfabzugsstrom erhält und den verbleibenden Überschuss vom Verdampferumlaufstrom in den ersten Sumpf 10 überlaufen lässt, wobei als Sumpfabzugsstrom aus dem zweiten Sumpf eine Mischung erhalten wird, die gegenüber dem Abzug aus dem ersten Sumpf an Leichtsiedern abgereichert ist.

Der absolute Druck in Verfahrensschritt (b) beträgt vorzugsweise 0,001 bis 1 bar, besonders bevorzugt 0,005 bis 0,1 bar, insbesondere 0,01 bis 0,05 bar. Die Destillation wird so durchgeführt, dass die Temperatur im Sumpf der Destillationsapparatur vorzugsweise 40 bis 180 °C, besonders bevorzugt 70 bis 120 °C, insbesondere 80 bis 100 °C, beträgt. Die Destillation wird so durchgeführt, dass die Temperatur am Kopf der Destillationsapparatur vorzugsweise -15 bis 150 °C, besonders bevorzugt 0 bis 60 °C, 20 insbesondere 20 bis 50 °C, beträgt. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens werden die zuvor genannten Temperaturbereiche sowohl am Kopf als auch im Sumpf eingehalten.

Der in Verfahrensschritt (b) an Pentennitrilen angereicherte Strom 4 enthält im Allgemeinen trans-3-Pentennitril, cis-3-Pentennitril, 4-Pentennitril, cis-2-Pentennitril, trans-2-Pentennitril und (E)-2-Methyl-2-butennitril. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform wird dieser Strom 4 zumindest teilweise unter Erhalt eines an cis-2-Pentennitril und (E)-2-Methyl-2-butennitril abgereicherten Stromes 18 und eines an cis-2-Pentennitril und (E)-2-Methyl-2-butennitril angereicherten Stromes 19 in einem weiteren Verfahrensschritt (i) destilliert. Der an cis-2-Pentennitril und (E)-2-Methyl-2-butennitril abgereicherten Stromes 18 wird vorzugsweise in die Hydrocyanierung des Verfahrensschrittes (a) zurückgeführt Strom 19 kann einer weiteren Aufarbeitung zugeführt werden, um zur Rückgewinnung von Wertprodukt das cis-2-Pentennitril zu 3-Pentennitril zu isomerisieren, beispielsweise gemäß einem Verfahren wie in 35 DE 103 23 803 oder in der DE-A-102 004 004 716 beschrieben.

Die Destillation des optionalen Verfahrensschrittes (i) kann in jeder geeigneten, dem Fachmann bekannten Apparatur durchgeführt werden. Die Destillation des Verfahrensschrittes (i) findet vorzugsweise in einer oder mehreren Destillationskolonnen statt. Die 40 Kolonnen können mit einem oder mehreren Seitenabzügen ausgestattet sein. Als Ein-

bauten für die Destillationskolonnen werden vorzugsweise strukturierte Blechpackungen, strukturierte Gewebepackungen, Glockenböden, Dual-flow-Böden oder Schüttungen aus Füllkörpern oder Kombinationen von zwei oder mehreren dieser Klassen von trennwirksamen Einbauten verwendet.

5

Eine oder mehrere Kolonnen des Verfahrensschrittes (i) können als Trennwandkolonne mit Seitenabzug ausgeführt werden. Die Kolonnen des Verfahrensschrittes (i) können mit Fallfilmverdampfer, Dünnschichtverdampfer, Naturumlaufverdampfer oder Zwangsumlaufentspannungsverdampfer als Verdampfereinheit ausgerüstet sein.

10

Der absolute Druck in Verfahrensschritt (i) beträgt vorzugsweise 0,01 bis 10,0 bar, besonders bevorzugt 0,05 bis 5,0 bar, insbesondere 0,1 bis 1,0 bar. Die Destillation wird so durchgeführt, dass die Temperatur im Sumpf der Destillationsapparatur vorzugsweise 40 bis 250 °C, besonders bevorzugt 50 bis 180 °C, insbesondere 60 bis 150 °C,

15

beträgt. Die Destillation wird so durchgeführt, dass die Temperatur am Kopf der Destillationsapparatur vorzugsweise 0 bis 200 °C, besonders bevorzugt 15 bis 180 °C, insbesondere 20 bis 150 °C, beträgt. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens werden die zuvor genannten Temperaturbereiche in dem optionalen Verfahrensschritt (i) sowohl am Kopf als auch im Sumpf eingehalten.

20

Erfindungsgemäß wurde festgestellt, dass – im Widerspruch zum Stand der Technik – 2-Pentennitrile keine Katalysatorgifte darstellen, wenn die Hydrocyanierung unter Verwendung von Nickel(0)-Katalysatoren mit Chelatliganden durchgeführt wird. Daher ist es nicht zwingend, dass cis-2-Pentennitril und (E)-2-Methyl-2-butennitril aus dem in die

25

Hydrocyanierung zurückgeführten Strom 18 vollständig entfernt werden, wenn in der Hydrocyanierung des Verfahrensschritts (a) ein Nickel(0)-Katalysator mit Chelatliganden verwendet wird.

30

Der in Verfahrensschritt (b) an Pentennitril abgereicherte Strom 3 enthält noch vorzugsweise 0,1 bis 90 Gew.-%, besonders bevorzugt 1 bis 50 Gew.-%, insbesondere 5 bis 30 Gew.-%, Pentennitrile. Diese Pentennitrile setzen sich im Allgemeinen zusammen aus cis-3-Pentennitril, trans-3-Pentennitril und 4-Pentennitril sowie zusätzlich, jeweils mit einem Anteil von vorzugsweise weniger als 20 Gew.-%, besonders bevorzugt weniger als 10 Gew.-%, cis-2-Pentennitril, trans-2-Pentennitril, (E)-2-Methyl-2-butennitril und (Z)-2-Methyl-2-butennitril. Weitere Bestandteile sind in der Hydrocyanierung gebildete Nebenprodukte in untergeordnetem Maße, beispielsweise Valeriansäurenitril.

40

In Verfahrensschritt (c) erfolgt eine Extraktion des Stromes 3 mit einem Extraktionsmittel in Strom 5 unter Erhalt eines mit Extraktionsmittel angereicherten Stromes 6, als

Kopfprodukt, der den mindestens einen Katalysator enthält, und eines an Extraktionsmittel abgereicherten Stromes 7, der Katalysatorabbauprodukte, den mindestens einen Promotor, Pentennitrite, Adipodinitril und Methylglutarnitril enthält,

5 Der Verfahrensschritt (c) kann in jeder geeigneten, dem Fachmann bekannten Apparatur durchgeführt werden. Die Extraktion des Verfahrensschritts (c) findet vorzugsweise in Gegenstrom-Extraktionskolonnen, Mixer-Settler-Kaskaden oder Kombinationen von Mixer-Settler-Kaskaden mit Kolonnen statt. Besonders bevorzugt ist die Verwendung von Gegenstrom-Extraktionskolonnen, die insbesondere mit Blechpackungen als 10 dispergierende Elemente ausgestattet sind. Dieses ist überraschend, da der Hydrocyanierungsastrag feststoffbeladen ist. Erfindungsgemäß wurde festgestellt, dass der Nickel(II)cyanid-haltige Feststoff, der im Hydrocyanierungsschritt (a) entsteht, entgegen den Erwartungen unter den Bedingungen in der Extraktion nicht zum Aufwachsen neigt und keine merklichen Ablagerungen auf Kolonneneinbauten bildet.

15 In einer weiteren besonders bevorzugten Ausführungsform wird die Gegenstromextraktion in einer kompartimentierten, gerührten Extraktionskolonne ausgeführt.

20 In einer bevorzugten Ausführungsform wird das Extraktionsmittel als disperse Phase eingesetzt, der in Verfahrensschritt (b) erhaltene Sumpfastrag oder der Astrag aus der Hydrocyanierung in Verfahrensschritt (a) als kontinuierliche Phase eingesetzt.

25 In der Extraktion kann ein Phasenverhältnis von 0,1 bis 10, berechnet als Verhältnis von Volumen des zugeführten Extraktionsmittels zu Volumen der zu extrahierenden Mischung, eingesetzt werden. In einer bevorzugten Ausführungsform wird die Extraktion mit einem Phasenverhältnis von 0,4 bis 2,5, in einer besonders bevorzugten Ausführungsform bei 0,75 bis 1,5 betrieben.

30 Der absolute Druck in Verfahrensschritt (c) beträgt vorzugsweise 0,1 bis 10 bar, besonders bevorzugt 0,5 bis 5 bar, insbesondere 1,0 bis 2,5 bar. Die Extraktion wird vorzugsweise bei Temperaturen von -15 bis 120 °C, besonders bevorzugt 0 bis 60 °C, insbesondere 25 bis 45 °C, durchgeführt.

35 In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird das Extraktionsmittel ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Cyclohexan, Methylcyclohexan, n-Hexan, n-Heptan, isomeren C6-, C7-, C8, C9-Cycloaliphaten, isomeren C6-, C7-, C8, C9-Isoaliphaten, cis-, trans-Decahydronaphthalin und Gemischen davon.

40 In einer besonders bevorzugten Ausführungsform wird als Extraktionsmittel Cyclohexan oder Methylcyclohexan oder n-Heptan eingesetzt.

Das verwendete Extraktionsmittel ist vorzugsweise wasserfrei, wobei unter wasserfrei im Sinne der vorliegenden Erfindung verstanden wird, dass das Extraktionsmittel weniger als 100 ppm, vorzugsweise weniger als 50 ppm, insbesondere weniger als 10 ppm,

5 Wasser enthält. Das Extraktionsmittel kann durch geeignete, dem Fachmann bekannte Verfahren getrocknet werden, beispielsweise durch Adsorption oder Azeotropdestillation.

Das Extraktionsmittel wird dabei vorzugsweise in einem separaten Verfahrensschritt (j)

10 durch Azeotropdestillation getrocknet. Dieses erfolgt vorzugsweise destillativ als Heteroazeotropdestillation. Der absolute Druck in diesem Verfahrensschritt (j) beträgt vorzugsweise 0,01 bis 10,0 bar, besonders bevorzugt 0,05 bis 5,0 bar, insbesondere 0,1 bis 1,0 bar. Die Destillation wird so durchgeführt, dass die Temperatur im Sumpf der Destillationsapparatur vorzugsweise 40 bis 250 °C, besonders bevorzugt 50 bis 180

15 °C, insbesondere 60 bis 150 °C, beträgt. Die Destillation wird so durchgeführt, dass die Temperatur am Kopf der Destillationsapparatur vorzugsweise 0 bis 200 °C, besonders bevorzugt 5 bis 100 °C, insbesondere 20 bis 50 °C, beträgt. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens werden die zuvor genannten Temperaturbereiche sowohl am Kopf als auch im Sumpf der Destillationsapparatur eingehalten.

Die Azeotropdestillation des Extraktionsmittels erfolgt vorzugsweise in einer Destillationskolonne mit insbesondere Glockenböden, strukturierten Blechpackungen, strukturierten Gewebepackungen, Dual-Flow-Böden oder Schüttungen aus Füllkörpern

25 als trennwirksame Einbauten, gegebenenfalls in einer Trennwandkolonne mit gegebenenfalls vorhandenen Seitenabzügen, einem Phasenabscheider am flüssigen Abzug des Kopfkondensators zur Auskreisung von Wasser, mit Apparaten für getrennte Rückführung organischer Phasen als Rücklauf auf Kolonnen, sowie weitere zur Azeotropdestillation geeigneten Apparaturen.

30

In *Verfahrensschritt (d)* findet eine Destillation des Stromes 6 unter Erhalt eines den mindestens einen Katalysator enthaltenden Stromes 8 und eines das Extraktionsmittel enthaltenden Stromes 9 statt.

35 Dieser Verfahrensschritt dient im Wesentlichen zum Zurückgewinnen des Katalysators und des Extraktionsmittels.

Der Verfahrensschritt (d) kann in jeder geeigneten, dem Fachmann bekannten Apparatur durchgeführt werden. Die Destillation des Verfahrensschrittes (d) findet vorzugsweise in einer oder mehreren Verdampfungsstufen sowie Destillationskolonnen statt.

Als Einbauten für die Destillationskolonnen werden vorzugsweise strukturierte Blechpackung, strukturierte Gewebepackung, Glockenböden, Dual-flow-Böden oder Schüttungen aus Füllkörpern oder Kombinationen von zwei oder mehreren dieser Klassen

5 von trennwirksamen Einbauten verwendet. Die Destillationskolonne des Verfahrensschrittes (d) kann mit einem oder mehreren flüssigen oder gasförmigen Seitenabzügen ausgeführt sein. Die Destillationskolonne aus Verfahrensschritt (d) kann als Trennwandkolonne mit einem oder mehreren vorhandenen gasförmigen oder flüssigen Seitenabzügen ausgeführt werden.

10 Die eine oder mehrere Verdampferstufen beziehungsweise die Destillationskolonne des Verfahrensschrittes (d) können insbesondere mit Fallfilmverdampfer, Dünnenschichtverdampfer, Naturumlaufverdampfer, Zwangsumlaufentspannungsverdampfer und Mehrphasenwendelrohrverdampfer ausgerüstet sein.

15 In einer weiteren Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird mindestens eine der Verdampfereinheiten von Verfahrensschritt (d) mit einem geteilten Sumpf betrieben, wobei man aus einem ersten Sumpf der betreffenden Verdampferstufe den im Verhältnis zum Sumpfabzugsstrom im Allgemeinen großen Umlaufstrom zum Verdampfer fährt, den flüssigen Ablaufstrom aus dem Verdampfer jedoch nicht direkt in den Sumpf zurückgibt, sondern in einen zweiten Sumpf, der vom ersten Sumpf getrennt ist, auffängt, aus dem zweiten Sumpf den Sumpfabzugsstrom erhält und den verbleibenden Überschuss vom Verdampferumlaufstrom in den ersten Sumpf überlaufen lässt, wobei als Sumpfabzugsstrom aus dem zweiten Sumpf eine Mischung erhalten wird, die gegenüber dem Abzug aus dem ersten Sumpf an Leichtsiedern abgereichert ist.

30 Der absolute Druck in Verfahrensschritt (d) beträgt vorzugsweise 0,001 bis 2,0 bar, besonders bevorzugt 0,01 bis 0,5 bar, insbesondere 0,09 bis 0,12 bar. Die Destillation wird so durchgeführt, dass die Temperatur im Sumpf der Destillationsapparatur vorzugsweise 40 bis 150 °C, besonders bevorzugt 70 bis 120 °C, insbesondere 80 bis 100 °C, beträgt. Die Destillation wird so durchgeführt, dass die Temperatur am Kopf der Destillationsapparatur vorzugsweise -15 bis 100 °C, besonders bevorzugt 0 bis 60 °C, insbesondere 20 bis 50 °C, beträgt. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform

35 des erfindungsgemäßen Verfahrens werden die zuvor genannten Temperaturbereiche sowohl am Kopf als auch im Sumpf eingehalten.

40 Bei der Abtrennung des Extraktionsmittels zur Rückgewinnung des Katalysators gemäß Verfahrensschritt d) wird in einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung 3-Pentennitril als Zwischensieder zur Destillation gegeben. Dieser Lösemittel-

telwechsel hat zum einen den Vorteil, dass eine effektive Abreicherung des Extraktionsmittels aus dem hochsiedenden Katalysatorstrom bei Verdampfertemperaturen möglich wird, die niedrig genug sind, um den jeweilig eingesetzten Nickelkatalysator und insbesondere den Chelatliganden nicht thermisch zu schädigen, wobei der Druck

5 noch hoch genug ist, um das im Vergleich zu den Katalysatorbestandteilen vergleichsweise leichtsiedende Extraktionsmittel am Kopf der Verdampferstufe oder Destillationskolonne noch bei üblichen Kühlwassertemperaturen von 25 bis 50 °C kondensieren zu können. Der Lösungsmittelwechsel hat zudem den Vorteil, dass die Fließfähigkeit und die Einphasigkeit der Katalysatorlösung sichergestellt wird, da, abhängig

10 von Temperatur und Restgehalt an Extraktionsmittel – ohne den Zusatz von 3-Pentennitril – gegebenenfalls Katalysatorbestandteile auskristallisieren können. Dabei wirkt sich 3-Pentennitril, das beispielsweise von den Extraktionsmitteln Cyclohexan oder Methylcyclohexan je nach Druckverhältnissen nur schwer oder wegen Minimumsdampfdruckazeotropbildung gar nicht vollständig abtrennbar ist, bei einem Anteil von

15 vorzugsweise bis 10 Gew.-%, besonders bevorzugt bis 5 Gew.-%, insbesondere bis 1 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge des Extraktionsmittelzulaufstroms zur Extraktionskolonne in Verfahrensschritt (c), nicht störend auf das erfindungsgemäße Verfahren aus.

20 Der in Verfahrensschritt (d) erhaltene Strom 9, enthaltend das Extraktionsmittel, wird in einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens zumindest teilweise in den Extraktionsschritt (c) zurückgeführt. Dabei wird der recycelierte Strom 9 vorzugsweise vor dem Extraktionsschritt (c) getrocknet, beispielsweise in dem oben beschriebenen Verfahrensschritt (j), so dass der Wassergehalt in diesem Strom vorzugsweise weniger als 100 ppm, besonders bevorzugt weniger als 50 ppm, insbesondere weniger als 10 ppm, beträgt.

25

Der in Verfahrensschritt (d) erhaltene Strom 8, enthaltend den Katalysator, wird in einer weiteren bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens zumindest

30 teilweise in die Hydrocyanierung des Verfahrensschritts (a) zurückgeführt. In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens beträgt der Anteil an Extraktionsmittel in dem Strom 8 vorzugsweise weniger als 10 Gew.-%, besonders bevorzugt weniger als 5 Gew.-%, insbesondere weniger als 1 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge von Strom 8.

35

Da die Abtrennung des Extraktionsmittels von dem Katalysator somit nicht zwingend quantitativ erfolgt, kann sich gegebenenfalls ergeben, dass noch in Strom 8 enthaltenes Extraktionsmittel ebenfalls in die Hydrocyanierungstufe zurückgeführt wird. Dieses Extraktionsmittel wird dann in der sich anschließenden oben beschriebenen Verfahrensstufe (b) im Wesentlichen in den Strom 4, enthaltend Pentennitrile, überführt und

40

sich dort aufpegeln. Falls Extraktionsmittel in den Strom 4 gelangen sollte, ist es somit vorteilhaft, diesen Strom 4 in einem weiteren Verfahrensschritt (k) durch Destillation von dem Extraktionsmittel zu befreien. Der Verfahrensschritt (k) kann in jeder geeigneten, dem Fachmann bekannten Apparatur durchgeführt werden. Die Destillation des Verfahrensschrittes (k) findet vorzugsweise in einer oder mehreren Destillationskolonnen statt. Als Einbauten für die Destillationskolonnen werden vorzugsweise strukturierte Blechpackungen, strukturierte Gewebepackungen, Glockenböden, Dual-flow-Böden oder Schüttungen aus Füllkörpern oder Kombinationen von zwei oder mehreren dieser Klassen von trennwirksamen Einbauten verwendet. Die Destillationskolonne des Verfahrensschrittes (k) kann mit einem oder mehreren flüssigen oder gasförmigen Seitenabzüge ausgeführt sein. Die Destillationskolonne aus Verfahrensschritt (d) kann als Trennwandkolonne mit einem oder mehreren vorhandenen gasförmigen oder flüssigen Seitenabzügen ausgeführt werden.

15 Hierdurch bilden sich die Ströme 21, enthaltend Pentennitrile, und 22, enthaltend das Extraktionsmittel. Der Strom 21 wird vorzugsweise in den oben beschriebenen gegebenenfalls durchzuführenden Verfahrensschritt (i) zurückgeführt, um den Strom von gegebenenfalls vorhandenem cis-2-Pentennitril und (E)-2-Methyl-2-butennitril zu befreien. Der Strom 22, enthaltend das Extraktionsmittel, wird vorzugsweise in die Extraktion des Verfahrensschrittes (c) zurückgeführt.

20 Der so erhaltene Strom 22, enthaltend das Extraktionsmittel, wird in einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens zumindest teilweise in den Extraktionsschritt (c) zurückgeführt. Dabei wird der recycelte Strom 22 vorzugsweise vor dem Extraktionsschritt (c) getrocknet, beispielsweise in dem oben beschriebenen Verfahrensschritt (j), so dass der Wassergehalt in diesem Strom vorzugsweise weniger als 100 ppm, besonders bevorzugt weniger als 50 ppm, insbesondere weniger als 10 ppm, beträgt.

25 30 In einer weiteren Ausführungsform werden die Ströme 9 und 22 vor ihrer Rückführung in die Extraktion des Verfahrensschrittes (c), gegebenenfalls in einer Apparatur, getrocknet.

35 Der absolute Druck in dem optionalen Verfahrensschritt (k) beträgt vorzugsweise 0,01 bis 10,0 bar, besonders bevorzugt 0,05 bis 5,0 bar, insbesondere 0,1 bis 1,0 bar. Die Destillation wird so durchgeführt, dass die Temperatur im Sumpf der Destillationsapparatur vorzugsweise 40 bis 250 °C, besonders bevorzugt 50 bis 180 °C, insbesondere 60 bis 150 °C, beträgt. Die Destillation wird so durchgeführt, dass die Temperatur am Kopf der Destillationsapparatur vorzugsweise 0 bis 200 °C, besonders bevorzugt 15 bis 40 180 °C, insbesondere 20 bis 150 °C, beträgt. In einer besonders bevorzugten Ausfüh-

rungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens werden die zuvor genannten Temperaturbereiche sowohl am Kopf als auch im Sumpf der Destillationsapparatur eingehalten.

5 In **Verfahrensschritt (e)** findet eine Destillation des Stromes 7 unter Erhalt eines Stromes 10 als Sumpfprodukt, der Katalysatorabbauprodukte, den mindestens einen Promotor, Pentennitrile, Adipodinitril und Methylglutarnitril enthält, und eines das Extraktionsmittel enthaltenden Stromes 11 als Kopfprodukt statt.

10 Der Verfahrensschritt (e) kann in jeder geeigneten, dem Fachmann bekannten Apparatur durchgeführt werden. Die Destillation des Verfahrensschrittes (e) findet vorzugsweise in einer oder mehreren Verdampferstufen beziehungsweise ein oder mehreren Destillationskolonnen statt. Als Einbauten für die Destillationskolonnen werden vorzugsweise strukturierte Blechpackungen, strukturierte Gewebe packungen, Glockenböden, Dual-flow-Böden oder Schüttungen aus Füllkörpern oder Kombinationen von zwei 15 oder mehreren dieser Klassen von trennwirksamen Einbauten verwendet. Die Destillationskolonne des Verfahrensschrittes (e) kann mit einem oder mehreren flüssigen oder gasförmigen Seitenabzügen ausgeführt sein. Die Destillationskolonne aus Verfahrensschritt (e) kann als Trennwandkolonne mit einem oder mehreren vorhandenen gasförmigen oder flüssigen Seitenabzügen ausgeführt werden.

20 25 Die Verdampfereinheiten für die eine oder mehreren Verdampferstufen beziehungsweise ein oder mehreren Destillationskolonnen können insbesondere mit Fallfilmverdampfer, Dünnenschichtverdampfer, Naturumlaufverdampfer, Zwangsumlaufentspannungsverdampfer und Mehrphasenwendelrohrverdampfer ausgerüstet sein.

30 35 In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird mindestens eine der einen oder mehreren Verdampfereinheiten von Verfahrensschritt (e) mit einem geteilten Sumpf betrieben, wobei man aus einem ersten Sumpf der betreffenden Verdampferstufe den im Verhältnis zum Sumpfabzugsstrom im Allgemeinen großen Umlaufstrom zum Verdampfer fährt, den flüssigen Ablaufstrom aus dem Verdampfer jedoch nicht direkt in den Sumpf zurückgibt, sondern in einen zweiten Sumpf, der vom ersten Sumpf getrennt ist, auffängt, aus dem zweiten Sumpf den Sumpfabzugsstrom erhält und den verbleibenden Überschuss vom Verdampferumlaufstrom in den ersten Sumpf überlaufen lässt, wobei als Sumpfabzugsstrom aus dem zweiten Sumpf eine Mischung erhalten wird, die gegenüber dem Abzug aus dem ersten Sumpf an Leichtsiedern abgereichert ist.

40 Der absolute Druck in Verfahrensschritt (e) beträgt vorzugsweise 0,1 bis 10,0 bar, besonders bevorzugt 0,5 bis 5,0 bar, insbesondere 0,15 bis 0,2 bar. Die Destillation wird dabei so durchgeführt, dass die Temperatur im Sumpf der Destillationsapparatur vor-

zugsweise 40 bis 250 °C, besonders bevorzugt 50 bis 200 °C, insbesondere 100 bis 180 °C, beträgt. Ferner wird die Destillation so durchgeführt, dass die Temperatur am Kopf der Destillationsapparatur vorzugsweise -15 bis 150 °C, besonders bevorzugt 0 bis 60 °C, insbesondere 20 bis 50 °C, beträgt. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens werden die zuvor genannten Temperaturbereiche sowohl am Kopf als auch im Sumpf eingehalten.

Der Strom 11, enthaltend das Extraktionsmittel, wird vorzugsweise in die Extraktion des Verfahrensschritts (c) zurückgeführt. Dabei wird der Strom 11, vor seiner Rückführung in die Extraktion des Verfahrensschrittes (c) vorzugsweise getrocknet, so dass der Wassergehalt in diesen Strömen vorzugsweise weniger als 100 ppm, besonders bevorzugt weniger als 50 ppm, insbesondere weniger als 10 ppm, beträgt. Dieses kann beispielsweise in dem Verfahrensschritt (j) erfolgen.

15 In einer bevorzugten Ausführungsform A des erfindungsgemäßen Verfahrens wird die Destillation im Verfahrensschritt (e) so durchgeführt, dass der erhaltene Strom 10 weniger als 10 Gew.-%, besonders bevorzugt weniger als 1 Gew.-%, insbesondere weniger als 0,1 Gew.-%, Extraktionsmittel enthält.

20 In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform B des erfindungsgemäßen Verfahrens umfasst der Strom 11 weniger als 10 Gew.-%, besonders bevorzugt weniger als 5 Gew.-%, insbesondere weniger als 2 Gew.-%, Pentennitrile.

25 In einer besonders bevorzugten Ausführungsform C werden die Spezifikationen gemäß Ausführungsform A und B erreicht.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform D des erfindungsgemäßen Verfahrens wird die Destillation im Verfahrensschritt (e) so durchgeführt, dass der erhaltene Strom 10 weniger als 10 Gew.-%, besonders bevorzugt weniger als 5 Gew.-%, insbesondere 30 weniger als 1 Gew.-%, Pentennitrile enthält. Falls diese Spezifikation des Stromes 10 erreicht wird, ist es möglich, den Strom 10 unter Ausschluss des Verfahrensschrittes (f) direkt in den Verfahrensschritt (g) zu führen. Diese Spezifikation wird vorzugsweise dadurch erreicht, dass in Verfahrensschritt (e) eine dem temperaturabhängigen Dampfdruck von Pentennitril angepasste Kombination aus Verdampfungstemperatur 35 und Destillationsdruck verwendet wird, so dass über Sumpf Pentennitrile deutlich abgereichert werden und über Kopf ein Gemisch von Pentennitril und dem jeweilig verwendeten Extraktionsmittel erhalten wird. In einer bevorzugten Ausführungsform wird dieses Gemisch von Substanzen mit merklich unterschiedlichen Kondensationspunkten in einem Verfahren für geschlossene Kondensation kondensiert. Durch die geschlossene 40 Kondensation kann der Strom 11 im Vergleich zur üblichen offenen Kondensation bei

deutlich höheren Temperaturen vollständig kondensiert werden, beziehungsweise ein im Vergleich zur offenen Kondensation bei gleicher Kühlmediumstemperatur deutlich niedrigerer Kolonnendruck und damit bei gleicher Sumpftemperatur ein geringerer Gehalt an Leichtsiedern im Sumpfabzugsstrom eingestellt werden. Diese Ausführungsform führt dazu, dass eine Destillationsstufe zur Rückführung von Pentennitriilen aus Strom 7 eingespart werden kann.

Die Höhe der üblicherweise vorgefundenen Gehalte von Pentennitriilen in Strom 7 nach der Extraktion machen eine Abtrennung und Rückführung für die wirtschaftliche Ausübung des Verfahrens notwendig. Die geschlossene Kondensation kann in allen weiteren, dem Fachmann bekannten und geeigneten Weisen ausgeführt werden. Eine geeignete Ausführungsform ist die Durchführung der Kondensation in einem stehenden Rohrbündelkondensator, wobei das Produkt in den Rohren geführt wird und der brüdenseitige Eintritt in die Rohre mit einem im Vergleich zur Kopfabzugsmenge großen 15 Umwälzstrom aus dem zum Kondensator gehörigen Kondensatsammelbehälter gespült wird. Eine weitere geeingete Ausführungsform ist die Durchführung der Kondensation in einem Rohrbündelwärmetauscher, wobei das Produkt im Mantelraum geführt wird und der Mantelraum mit einem Umwälzstrom aus dem zum Kondensator zugehörigen Kondensatsammelbehälter gespült wird. Eine besonders bevorzugte Ausführungsform der geschlossenen Kondensation ist die Verwendung eines Direktkondensators, der als ein auf die Kolonne in Verfahrensschritt (e) aufgesetzter Kolonnenschuss mit Totalfangtasse, einem oder mehreren flüssigen Abzügen für einen Umpumpkreis, Wärmetauscher im Umpumpkreis zum Abführen der Kondensationswärme und Rückführung des gekühlten Umlaufstromes in den Kolonnenschuss ausgerüstet ist. In einer 20 bevorzugten Ausführungsform E des erfindungsgemäßen Verfahrens umfasst der Strom 11 1 Gew.-% bis 90 Gew.-%, besonders bevorzugt 5 bis 80 Gew.-%, insbesondere 10 bis 60 Gew.-%, Pentennitrite.

In einer weiteren besonders bevorzugten Ausführungsform F werden die Spezifikationen gemäß Ausführungsform D und E erreicht.

In **Verfahrensschritt (f)** findet eine Destillation des Stromes 10 unter Erhalt eines Stromes 12 als Sumpfprodukt, der Katalysatorabbauprodukte, den mindestens einen Promotor, Adipodinitril und Methylglutarnitril enthält, und eines Pentennitrite enthaltenden Stromes 13 als Kopfprodukt statt.

Der Verfahrensschritt (f) kann in jeder geeigneten, dem Fachmann bekannten Apparatur durchgeführt werden. Die Destillation des Verfahrensschrittes (f) findet vorzugsweise in einer oder mehreren Verdampferstufen beziehungsweise ein oder mehreren 40 Destillationskolonnen statt. Als Einbauten für die Destillationskolonnen werden vor-

zugsweise strukturierte Blechpackungen, strukturierte Gewebepackungen, Glockenböden, Dual-flow-Böden oder Schüttungen aus Füllkörpern oder Kombinationen von zwei oder mehreren dieser Klassen von trennwirksamen Einbauten verwendet. Die Destillationskolonne des Verfahrensschrittes (f) kann mit einem oder mehreren flüssigen oder gasförmigen Seitenabzügen ausgeführt sein. Die Destillationskolonne aus Verfahrensschritt (f) kann als Trennwandkolonne mit einem oder mehreren vorhandenen gasförmigen oder flüssigen Seitenabzügen ausgeführt werden.

5 Die Verdampfereinheiten für die eine oder mehrere Verdampferstufen beziehungsweise ein oder mehrere Destillationskolonnen können insbesondere mit Fallfilmverdampfer, Dünnschichtverdampfer, Naturumlaufverdampfer, Zwangsumlaufentspannungsverdampfer und Mehrphasenwendelrohrverdampfer ausgerüstet sein.

10 In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird mindestens eine der einen oder mehreren Verdampfereinheiten von Verfahrensschritt (f) mit einem geteilten Sumpf betrieben, wobei man aus einem ersten Sumpf der betreffenden Verdampferstufe den im Verhältnis zum Sumpfabzugsstrom im Allgemeinen großen Umlaufstrom zum Verdampfer fährt, den flüssigen Ablaufstrom aus dem Verdampfer jedoch nicht direkt in den Sumpf zurückgibt, sondern in einen zweiten Sumpf, 15 der vom ersten Sumpf getrennt ist, auffängt, aus dem zweiten Sumpf den Sumpfabzugsstrom erhält und den verbleibenden Überschuss vom Verdampferumlaufstrom in den ersten Sumpf überlaufen lässt, wobei als Sumpfabzugsstrom aus dem zweiten Sumpf eine Mischung erhalten wird, die gegenüber dem Abzug aus dem ersten Sumpf an Leichtsiedern abgereichert ist.

20 25 Der absolute Druck in Verfahrensschritt (f) beträgt vorzugsweise 0,001 bis 1,0 bar, besonders bevorzugt 0,005 bis 0,1 bar, insbesondere 0,01 bis 0,05 bar. Die Destillation wird so durchgeführt, dass die Temperatur im Sumpf der Destillationsapparatur vorzugsweise 40 bis 250 °C, besonders bevorzugt 50 bis 200 °C, insbesondere 100 bis 180 °C, beträgt. Die Destillation wird so durchgeführt, dass die Temperatur am Kopf der Destillationsapparatur vorzugsweise -15 bis 150 °C, besonders bevorzugt 0 bis 60 °C, insbesondere 20 bis 50 °C, beträgt. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens werden die zuvor genannten Temperaturbereiche sowohl am Kopf als auch im Sumpf eingehalten.

30 35 Der Gehalt an Pentennitrilen in Strom 12 beträgt vorzugsweise weniger als 10 Gew.-%, besonders bevorzugt weniger als 2 Gew.-%, insbesondere weniger als 0,5 Gew.-%.

40 Der in Verfahrensschritt (f) erhaltene Strom 13 enthält im Allgemeinen trans-3-Pentennitril, cis-3-Pentnnitril, 4-Pentennitril, trans-2-Pentnnitril, cis-2-Pentennitril und

(E)-2-Methyl-2-butennitril. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform wird dieser Strom 13 zumindest teilweise unter Erhalt eines an trans-3-Pentennitril, cis-3-Pentennitril, 4-Pentennitril, trans-2-Pentennitril, cis-2-Pentennitril und (E)-2-Methyl-2-butennitril abgereicherten Stromes 22 und eines an trans-3-Pentennitril, cis-3-Pentennitril, 4-Pentennitril, trans-2-Pentennitril, cis-2-Pentennitril und (E)-2-Methyl-2-butennitril angereicherten Stromes 23 in einem weiteren Verfahrensschritt (l) destilliert. Der an cis-2-Pentennitril und (E)-2-Methyl-2-butennitril abgereicherten Strom 22 wird vorzugsweise in die Hydrocyanierung des Verfahrensschrittes (a) zurückgeführt.

10 In einer besonders bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens ist vorgesehen, dass sowohl der Strom 4 als auch der Strom 13, gegebenenfalls in der gleichen Apparatur aus Verfahrensschritt (i), zur Abreicherung an cis-2-Pentennitril und (E)-2-Methyl-2-butennitril destilliert wird. Der sich hieraus ergebende an cis-2-Pentennitril und (E)-2-Methyl-2-butennitril abgereicherte Strom 19 wird gegebenenfalls zumindest teilweise in die Hydrocyanierung zurückgeführt

15 In **Verfahrensschritt (g)** findet eine Destillation des Stromes 12 unter Erhalt eines Stromes 14 als Sumpfprodukt, enthaltend Katalysatorabbauprodukte und den mindestens einen Promotor, und eines Stromes 15 als Kopfprodukt, enthaltend Adipodinitril und Methylglutarnitril, statt.

20 Der Verfahrensschritt (g) kann in jeder geeigneten, dem Fachmann bekannten Apparatur durchgeführt werden. Die Destillation des Verfahrensschrittes (g) findet besonders bevorzugt in einer oder mehreren Destillationskolonnen statt. Die Kolonnen können mit 25 einem oder mehreren Seitenabzügen ausgestattet sein. Als Einbauten für die Destillationskolonnen werden vorzugsweise strukturierte Blechpackungen, strukturierte Gewebebe packungen, Glockenböden, Dual-flow-Böden oder Schüttungen aus Füllkörpern oder Kombinationen von zwei oder mehreren dieser Klassen von trennwirksamen Einbauten verwendet.

30 Die Destillation des Verfahrensschritts (g) findet besonders bevorzugt als Verdampfung mit einer oder mehreren hintereinandergeschalteten Stufen und Kondensation mit dem Fachmann an sich bekannten Verdampfern statt. Beispiele für geeignete Verdampfer für die eine oder mehreren Verdampferstufen sind Fallfilmverdampfer, Naturumlaufverdampfer, Zwangsumlaufentspannungsverdampfer, Dünnschichtverdampfer, Kurzwegverdampfer und Mehrphasenwendelrohrverdampfer. Als besonders bevorzugt gelten Verdampfer, die für das gewünschte Erreichen des Verdampfungsgrades eine möglichst niedrige Verdampferoberflächentemperatur und eine kurze Kontaktzeit an der Verdampferoberfläche und damit geringe thermische Schädigung des einzuengenden Materials ermöglichen. Hierfür sind insbesondere Fallfilmverdampfer, Dünn-

35

40

schichtverdampfer, Mehrphasenwendelrohrverdampfer und Kurzwegverdampfer geeignet.

Der absolute Druck in Verfahrensschritt (g) beträgt vorzugsweise 0,0001 bis 0,5 bar, 5 besonders bevorzugt 0,001 bis 0,05 bar, insbesondere 0,002 bis 0,01 bar. Die Destillation wird so durchgeführt, dass die Temperatur im Sumpf der Destillationsapparatur vorzugsweise 60 bis 300 °C, besonders bevorzugt 120 bis 220 °C, insbesondere 140 bis 180 °C, beträgt. Die Destillation wird so durchgeführt, dass die Temperatur am Kopf der Destillationsapparatur vorzugsweise 5 bis 250 °C, besonders bevorzugt 40 bis 180 10 °C, insbesondere 60 bis 120 °C, beträgt. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens werden die zuvor genannten Temperaturbereiche sowohl am Kopf als auch im Sumpf der Destillationsapparatur eingehalten.

In Verfahrensstufe (g) wird der Strom 14, der Katalysatorabbauprodukte und den mindestens einen Promotor enthält, abgetrennt. Dieser Strom ist im Allgemeinen zähfließend, so dass es sich als vorteilhaft herausgestellt hat, diesen Strom durch Flüssigkeitszugabe fließfähiger zu machen. Hierfür eignet sich beispielsweise das in dem folgenden Verfahrensschritt (h) erhaltene Methylglutarnitrit. In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird somit der Verfahrensschritt (g) als zweistufige Destillation ausgeführt, indem der in Verfahrensschritt (g) erhaltene Strom 14 in einem nachgeschaltetem Verfahrensschritt (m) ausgequetscht wird und der ausgequetschte Strom 14 mit einem Teil des in Verfahrensschritt (h) erhaltenen Methylglutarnitrit-Stroms 17 verdünnt wird. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform wird der in Verfahrensschritt (m) erhaltene Strom mit Pentennitrit-Isomeren verdünnt, 20 besonders bevorzugt mit zumindest einem Teil von Strom (19). 25

Zudem sind als Verdünnungsmittel für Strom 14 höher als Adipodinitril siedende Stoffe geeignet, insofern sie die Fließfähigkeit erhöhen.

Der Verfahrensschritt (m) kann in jeder geeigneten, dem Fachmann bekannten Apparatur durchgeführt werden. Bevorzugt sind Dünnschichtverdampfer, Zwangsumlaufentspannungsverdampfer oder Mehrphasenwendelrohrverdampfer. Beispiele für geeignete Verdampfer für die eine oder mehreren Verdampferstufen sind Fallfilmverdampfer, Naturumlaufverdampfer, Zwangsumlaufentspannungsverdampfer, Dünnschichtverdampfer, Kurzwegverdampfer und Mehrphasenwendelrohrverdampfer. Als besonders bevorzugt gelten Verdampfer, die das für das gewünschte Erreichen des Verdampfungsgrades unter Berücksichtigung der Viskosität des einzudampfenden Materials eine möglichst niedrige Verdampferoberflächentemperatur und eine kurze Kontaktzeit an der Verdampferoberfläche und damit geringe thermische Schädigung des einzugegenden Materials und minimierte Wertproduktverluste ermöglichen. Hierfür sind insbesondere 30 35 40

sondere Fallfilmverdampfer, Dünnschichtverdampfer, Mehrphasenwendelrohrverdampfer und Kurzwegverdampfer geeignet.

Der absolute Druck in Verfahrensschritt (m) beträgt vorzugsweise 0,0001 bis 0,5 bar, 5 besonders bevorzugt 0,001 bis 0,05 bar, insbesondere 0,002 bis 0,01 bar. Die Destillation wird so durchgeführt, dass die Temperatur im Sumpf der Destillationsapparatur vorzugsweise 60 bis 350 °C, besonders bevorzugt 120 bis 250 °C, insbesondere 160 bis 220 °C, beträgt. Der Druck in Verfahrensschritt (m) wird in einer besonders bevorzugten Ausführungsform innerhalb des zuvor beschriebenen Bereichs und gleichzeitig 10 kleiner als in Verfahrensschritt (g) eingestellt.

In Verfahrensschritt (h) findet eine Destillation des Stromes 15 unter Erhalt eines Adipodinitril enthaltenden Stromes 16 als Sumpfprodukt und eines im Wesentlichen Methylglutarnitril enthaltenden Stromes 17 als Kopfprodukt statt.

15 Der Verfahrensschritt (h) kann in jeder geeigneten, dem Fachmann bekannten Apparatur durchgeführt werden. Die Destillation des Verfahrensschrittes (h) findet vorzugsweise in einer oder mehreren Destillationskolonnen statt. Als Einbauten für die Destillationskolonnen werden vorzugsweise strukturierte Blechpackungen, strukturierte 20 Gewebepackungen, Glockenböden, Dual-flow-Böden oder Schüttungen aus Füllkörpern und deren Kombinationen als trennwirksame Einbauten verwendet. Die Destillationskolonne des Verfahrensschrittes (h) kann mit einem oder mehreren flüssigen oder gasförmigen Seitenabzügen ausgeführt sein. Die Destillationskolonne aus Verfahrensschritt (h) kann als Trennwandkolonne mit einem oder mehreren vorhandenen 25 gasförmigen oder flüssigen Seitenabzügen ausgeführt werden.

Die Verdampfereinheiten für die eine oder mehrere Destillationskolonnen können insbesondere mit Fallfilmverdampfer, Dünnschichtverdampfer, Naturumlaufverdampfer, Zwangsumlaufentspannungsverdampfer und Mehrphasenwendelrohrverdampfer ausgerüstet sein.

Der absolute Druck in Verfahrensschritt (h) beträgt vorzugsweise 0,0001 bis 0,5 bar, 30 besonders bevorzugt 0,005 bis 0,06 bar, insbesondere 0,01 bis 0,03 bar. Die Destillation wird dabei so durchgeführt, dass die Temperatur im Sumpf der Destillationsapparatur vorzugsweise 60 bis 300 °C, besonders bevorzugt 120 bis 220 °C, insbesondere 35 140 bis 180 °C, beträgt. Die Destillation wird so durchgeführt, dass die Temperatur am Kopf der Destillationsapparatur vorzugsweise 40 bis 250 °C, besonders bevorzugt 60 bis 180 °C, insbesondere 100 bis 140 °C, beträgt. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens werden die zuvor genannten

Temperaturbereiche sowohl am Kopf als auch im Sumpf der Destillationsapparatur eingehalten.

Falls in dem Strom 15 noch Pentennitrile enthalten sein sollten, so können diese vor-

5 zugsweise über den Kopf der Destillationskolonne gewonnen werden. In diesem Fall wird der Methylglutarnitril-Strom 17 über einen Seitenabzug der Kolonne und Adipodinitril über den Sumpf der Kolonne gewonnen.

In einer weiteren Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird der Strom

10 16, enthaltend Adipodinitril, an einem Seitenabzug gewonnen. Bevorzugt wird die Entnahme in Form eines gasförmigen Seitenabzugs unterhalb der Zulaufstelle vorgenommen. Über Sumpf wird dann eine Mischung 23 erhalten, enthaltend im Wesentlichen Adipodinitril und hochsiedende phosphorhaltige Komponenten, die trotz niedrigen Dampfdrucks über die Verfahrensstufe (g) und gegebenenfalls (m) in den Strom 15

15 gelangen.

In einer weiteren Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird der Strom 17, enthaltend Methylglutarnitril, als Zwischensieder in Verfahrensschritt (e) zurückgeführt. In einer weiteren Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird der

20 Strom 17, enthaltend Methylglutarnitril, als Zwischensieder in Verfahrensschritt (f) zurückgeführt. In einer weiteren besonderen Ausführungsform wird der Strom 17, enthaltend Methylglutarnitril, als Zwischensieder ganz oder teilweise gleichzeitig in die Verfahrensschritte (e) und/oder (f) zurückgeführt. Durch das Zurückführen des Stromes 17 in die Verfahrensschritte (e) und /oder (f) wird im Wesentlichen erreicht, dass die 25 Sumpftemperaturen in den Verfahrensschritten (e) und/oder (f) niedrig sind, so dass die gegebenenfalls noch vorhandenen 3-Pentennitrile im Wesentlichen nicht mit dem Pro-
motor, beispielsweise Zinkchlorid, reagieren.

In einer weiteren Ausführungsform werden andere geeignete Mittelsieder vom Kopf 30 oder von einem Seitenabzug der Kolonne von Verfahrensschritt (h) in die Verfahrens-
schrifte (e) und/oder (f) zurückgeführt. Geeignet sind Stoffe, die keine Dampfdurckmi-
nimumsazeotrope mit Pentennitrilen oder dem Extraktionsmittel und seinen Kompo-
nenten bilden und bei den jeweiligen Sumpftempereaturen von Verfahrensschritten (e) 35 und/oder (f) einen Dampfruck haben, der zwischen dem der Pentennitrile und dem von
Methylglutarnitril liegt, beispielsweise Alkyphenole wie Kresolisomere oder tert.-
Butylphenol, die als Abbauprodukte der Katalysatorkomponenten in Spuren im Verfah-
ren gebildet werden und im Kopfbereich der Kolonnen von Verfahrensschrit (h) ange-
reichert werden.

In einer weiteren Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird der Strom 17, enthaltend im Wesentlichen Methylglutarnitril, zur Verdünnung des Stromes 14 verwendet.

5 Die durch das zuvor beschriebene Verfahren erhältliche Adipodinitril weist eine Reinheit auf, die durch die Nebenkomponenten von vorzugsweise 1 Gew.-ppm bis 1 Gew.-%, besonders bevorzugt 5 bis 1000 Gew.-ppm, insbesondere 10 bis 500 Gew.-ppm, Methylglutarnitril, sowie vorzugsweise 0,01 bis 1000 Gew.-ppm Methylglutarnitril, besonders bevorzugt 0,1 bis 500 Gew.-ppm, insbesondere 1 bis 20 Gew.-ppm, Phosphorverbindungen berechnet als elementarer Phosphor, nachweisbar als Summe von flüchtigen und nicht flüchtigen Phosphorverbindungen, charakterisiert ist.

10

Die durch das zuvor beschriebene Verfahren erhältliche Methylglutarnitril weist eine Reinheit von vorzugsweise 50 bis 100 Gew.-%, besonders bevorzugt 80 bis 99 Gew.-%, insbesondere 90 bis 98 Gew.-%, auf, berechnet als Summe von Methylglutarnitril und dem Isomeren Ethylbernsteinsäuredinitril, wobei letzteres in der Hydrocyanierung parallel zu Methylglutarnitril und von Methylglutarnitril nahezu untrennbar erhalten wird.

15 Im Sinne der vorliegenden Anmeldung ist unter dem Begriff Methylglutarnitril stets Methylglutarnitril oder ein Gemisch aus Methylglutarnitril und Ethylbernsteinsäuredinitril zu verstehen.

20 Da der Promotor bereits in Verfahrensschritt (g) von Adipodinitril und Methylglutarnitril abgetrennt wurde, ist es nicht zwingend, dass die Adipodinitril-/Methylglutarnitril-Destillation in Apparaturen aus chloridbeständigen Materialien erfolgt. Die Ausführung der Apparaturen für die Verfahrensschritte (e), (f), (g) und (m) erfordert beim Einsatz von chloridhaltigen Lewissäuren als Promotor den Einsatz von hochwertigen Werkstoffen, Wandbeschichtungen oder sonstige Einrichtungen zum Schutz gegen Korrosion, die bei den angewendeten Temperaturen beständig gegen Angriff durch chloridhaltige 25 Medien sind. Gleiches gilt für die Verwendung bromidhaltiger Promotoren.

30 Die Erfindung wird im Folgenden anhand einer Zeichnung sowie von Ausführungsbeispielen näher erläutert.
Figur 1 zeigt eine besonders bevorzugte Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens.

35 In dem Reaktor (1) werden ein Nickel(0)-Katalysator (Kat), Pentennitrile (PN), die aus einer Hydrocyanierung von Butadien stammen, und Cyanwasserstoff (HCN) eingespeist. Weitere Bestandteile sind 3-Pentennitrile und gegebenenfalls Extraktionsmittel 40 (EX) in Strom 18, die in dem erfindungsgemäßen Verfahren recycelt werden. An dem

Nickel(0)-Katalysator findet eine Hydrocyanierung von Pentennitrilen mit Cyanwasserstoff statt. Der hieraus resultierende Strom 1, der Pentennitrile, den mindestens einen Katalysator, Katalysatorabbauprodukte, den mindestens einen Promotor, Extraktionsmittel, Adipodinitril und Methylglutarnitril aus der Hydrocyanierung enthält, wird in 5 eine Destillationskolonne (2) überführt.

Dort findet eine destillative Abtrennung über Kopf der Kolonne von Pentennitrilen und von vorhandenem Extraktionsmittel statt (Strom 4). Das Sumpfprodukt (Strom 3) dieser 10 Destillationskolonne enthält im Wesentlichen den Katalysator, Katalysatorabbauprodukte, den mindestens einen Promotor, Adipodinitril und Methylglutarnitril und ist an Pentennitrilen abgereichert.

Der über Kopf der Destillationskolonne (2) gewonnene Strom 4, enthaltend Pentennitrile und das vorhandene Extraktionsmittel, wird in eine weitere Destillationskolonne überführt. 15 Dort wird als Kopfprodukt das Extraktionsmittel gewonnen, was später zur weiteren Extraktion verwendet wird (Strom 22). Als Sumpfprodukt dieser Kolonne (10) werden Pentennitrile erhalten (Strom 21). Dieser Sumpfstrom an Pentennitrilen wird anschließend in eine weitere Kolonne (9) überführt, in der eine Trennung in 3-Pentennitril (Strom 18) und (E)-2-Methyl-2-butennitril und cis-2-Pentennitril (Strom 19) 20 erfolgt. Das 3-Pentennitril wird in die Hydrocyanierung des Reaktors (1) zurückgeführt und kann Extraktionsmittel enthalten (Strom 18).

Das Sumpfprodukt der Destillationskolonne (2) wird anschließend in eine Extraktionskolonne überführt (Strom 3). Hier erfolgt eine Extraktion des Stromes 3 mit einem Extraktionsmittel unter Ausbildung eines Stromes 6, der über den Kopf der Extraktionskolonne (3) abgezogen wird. Dieser Strom 6 wird in eine weitere Destillationskolonne (4) überführt, in der eine Auf trennung in einen Strom 8 als Sumpfprodukt, der den Katalysator enthält, und einem Kopfstrom 9, der das Extraktionsmittel enthält, bewirkt wird. Das so 25 erhaltene Extraktionsmittel des Stromes 9 wird anschließend in eine Extraktionsmittel-Trockenkolonne (11) überführt, in dem das trockene Extraktionsmittel als Sumpfprodukt entnommen wird.

Der aus der Destillationskolonne (3) stammende Strom 7, der in der Destillationskolonne (3) als Sumpfprodukt erhalten wird, wird anschließend in eine weitere Destillationskolonne (5) überführt. 35

In dieser Destillationskolonne (5) wird über Kopf noch vorhandenes Extraktionsmittel als Strom 11 abgeführt, das ebenfalls in die Extraktionsmittel-Trockenkolonne (11) überführt wird.

Als Sumpfprodukt wird aus der Kolonne (5) der Strom 10 entnommen. Dieser Strom 10 wird in eine weitere Destillationskolonne (6) überführt, in der als Kopfprodukt ein Strom 13, der Pentennitril enthält, abgetrennt wird. Dieser Strom 13 wird im Anschluss in die Destillationskolonne (9) überführt.

5

Als Sumpfprodukt wird aus der Destillationskolonne (6) der Strom 12, enthaltend Katalysatorabbauprodukt, Promotor, Adipodinitril und Methylglutarnitril entnommen. Dieser Strom 12 wird anschließend in eine weitere Destillationskolonne (7) überführt.

10 In dieser Destillationskolonne (7) wird als Sumpfprodukt der Strom 14, der Nickelabbauprodukte und den Promotor enthält, entnommen.

15 Als Kopfprodukt wird aus der Destillationskolonne der Strom 15 übernommen. Der Strom 15 gelangt im Anschluss hieran in eine weitere Destillationskolonne (8), in der eine Trennung in Adipodinitril, Strom 16, und Methylbutannitril, Strom 17, erfolgt.

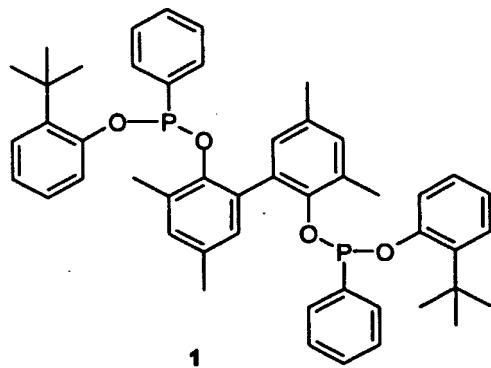
Ausführungsbeispiele:

In den Beispielen werden folgende Abkürzungen verwendet:

- 5 HCN: Cyanwasserstoff
- T3PN: trans-3-Pentennitril
- C3PN: cis-3-Pentennitril
- 4PN: 4-Pentennitril
- E2M2BN: (E)-2-Methyl-2-butennitril
- 10 T2PN: trans-2-Pentennitril
- C2PN: cis-2-Pentennitril
- ADN: Adipodinitril
- MGN: Methylglutarnitril
- VSN : Valeriansäurenitril
- 15 VCH : 4-Vinylcyclohexen

Beispiel 1:

- 20 In Beispiel 1 wird für die Hydrocyanierung von Butadien ein Katalysatorsystem auf Basis von Nickel(0)-Komplexen mit einem Gemisch von Liganden eingesetzt. Die Ligandmischung zur Hydrocyanierung enthält ca. 60 Mol% Tri(m/p-tolyl)phosphit und 40 Mol% des Chelatphosphonits 1:



25

- In einem Schlaufenreaktor R1 von 250 l Volumen, der mit einer Strahldüse, Impulsaustauschrohr, externem Umpumpkreislauf und Wärmetauscher zur Abfuhr der Reaktionswärme ausgestattet ist, werden folgende Ströme dosiert:

- 30 (1) 10 kg/h flüssiger, unstabilisierter, durch Destillation von Wasser befreiter Cyanwasserstoff,

(2) 39 kg/h Pentennitril, erhalten aus einem Verfahren zu Herstellung von linearem Pentennitril gemäß der DE-A-102 004 004 671, bestehend aus in Summe 97% T3PN, C3PN und 4PN sowie 2% E2M2BN,

(3) 25 kg/h Pentennitril, erhalten als Strom 18 aus der Kolonne K9 aus Schritt (9), enthaltend in Summe 81% T3PN, C3PN, 4PN sowie 3% T2PN, 1% C2PN und 3% E2M2BN.

(4) 6 kg/h Nickel(0)-Katalysatorlösung, bestehend aus 40% Ligandmischung, 2% Nickel(0) und 3% $ZnCl_2$, hergestellt gemäß Beispiel 13 der DE-A-103 51 002.

10 Das aus dem Reaktor R1 abgezogene Strom 1 enthält in Summe 40% T3PN, C3PN und 4PN sowie 47% ADN und 6% MGN, entsprechend einem Umsatz von 51% Pentennitril.

15 Strom 1 wird in einem Schritt 2 einer Destillationskolonne K2 zugeführt, die in Abtriebsfahrweise betrieben wird und mit Zwangsumlaufentspannungsverdampfer, einem Kopfkondensator sowie Kolonneneinbauten mit strukturierter Packung ausgestattet ist, die 15 theoretische Trennstufen erzeugen. Die Kolonne K2 wird bei 50 mbar absolutem Kopfdruck, 313 K Kopftemperatur und 353 K Sumpfabzugstemperatur betrieben.

20 Über Kopf der Kolonne K2 wird der Strom 4 erhalten (22 kg/h), der in Summe 81% T3PN, C3PN und 4PN sowie in Summe 8% T2PN und C2PN enthält.

Über Sumpf der Kolonne K2 werden 57 kg/h eines Stromes 3 mit einem Gehalt von in Summe 19% T3PN, C3PN und 4PN sowie in Summe 1% T2PN und C2PN erhalten.

25 T2PN und C2PN sind im Verhältnis zu T3PN, C3PN und 4PN gegenüber dem Zulauf deutlich abgereichert. Strom 3 enthält zudem die Katalysatorkomponenten Nickel(0), die Ligandmischung und $ZnCl_2$ sowie Katalysatorabbauprodukte.

30 Strom 3 wird in einem Schritt (3) am unteren Ende einer Gegenstromextraktionskolonne K3 aufgegeben und mit 86 kg/h eines Strom 5, enthaltend 93% Methylcyclohexan sowie verschiedene Pentennitril-Isomere, extrahiert. Der am Kopf der Extraktion erhaltene Strom 6 besteht zu 91% aus dem Extraktionsmittel und enthält neben in Summe 4% T3PN, C3PN und 4PN die Katalysatorkomponenten Nickel(0) und Ligandmischung. Das Zinkchlorid verbleibt vollständig im Sumpfabzug der Extraktionskolonne in Strom

35 7.

Strom 6 wird in einem Schritt (4) in eine Destillationskolonne K4 gefahren, die mit Fallfilmverdampfer, einem geteilten Sumpf und Kopfkondensator sowie Kolonneneinbauten mit strukturierter Packung ausgestattet ist, die 12 theoretische Trennstufen erzeugen.

40 Die Kolonne wird bei 100 mbar absolutem Kopfdruck, 308 K Kopftemperatur und 353 K

Sumpfabzugstemperatur betrieben. Das Rücklaufverhältnis wird so eingestellt, dass in Summe 6% T3PN, C3PN und 4PN im Kopfabzugsstrom enthalten sind.

Über Kopf der Kolonne K4 wird das Extraktionsmittel zurückgewonnen, das zusammen mit einem kleinen makeup-Strom von reinem, auf Wasserkonzentration unter 10 ppm getrocknetem Methylcyclohexan als Strom 9 in die Extraktionskolonne K3 zurückgefahren wird.

Am Sumpf der Kolonne K4 wird in Strom 8 der extrahierte Katalysator als Lösung in Pentennitrit gewonnen (13 kg/h). Strom 8 enthält 18% Ligandmischung, 1% Ni(0) und in Summe 68% T3PN, C3PN und 4PN. Der Methylcyclohexangehalt in Strom 8 wird in der Kolonne K4 auf 10 Gew.-ppm in Strom 8 eingestellt.

Der katalysatorreiche Strom 8 wird in der Hydrocyanierung von Butadien zu T3PN und 2M3BN eingesetzt.

Der in der Extraktionskolonne K3 erhaltene Strom 7 wird in einem Schritt (5) zu einer in Abtriebsfahrweise betriebenen Destillationskolonne K5 gefahren, die mit Zwangsumlaufentspannungsverdampfer, am Kopf mit einem Kolonnenschuss mit Totalfangtasse, Umlauf und externer Wärmeabfuhr als Direktkondensator sowie Kolonneneinbauten mit strukturierter Packung ausgestattet ist, die 5 theoretische Trennstufen erzeugen. Die Kolonne K5 wird bei 180 mbar absolutem Kopfdruck, 313 K Kopftemperatur und 453 K Sumpfabzugstemperatur betrieben.

Über Kopf der Kolonne K5 wird ein Strom 11 erhalten, der in die Destillationskolonne K4 gefahren wird. Strom 11 (22 kg/h) enthält im Wesentlichen 45% Methylcyclohexan, in Summe 48% T3PN, C3PN und 4PN sowie weitere Pentennitrite.

Über Sumpf der Kolonne K5 wird ein Strom 10 erhalten (45 kg/h), der in Summe noch 5% T3PN, C3PN und 4PN sowie 83% ADN und das Nebenprodukt MGN und zusätzlich Katalysatorabbauprodukte zusammen mit $ZnCl_2$ enthält.

Strom 10 wird in einem Schritt (7) in einer Verdampferstufe B7 aufgearbeitet, die mit Zwangsumlaufentspannungsverdampfer, Kopfkondensator und nachgeschaltetem Dünnschichtverdampfer B7a zum Einengen des Sumpfproduktes ausgestattet ist. Der Verdampfer wird bei einem absoluten Druck von 5 mbar und 453 K Sumpftemperatur betrieben.

Über Kopf des Verdampfers B7 wird als Roh-ADN der Strom 15 abgezogen (44 kg/h), das noch in Summe 5% T3PN, C3PN und 4PN sowie 10% MGN enthält.

Über Sumpf des Dünnschichtverdampfers B7a werden bei 473 K Sumpftemperatur eingeengte Katalysatorrückstände zusammen mit Zinkchlorid als Strom 14 erhalten, die zur Verflüssigung mit 0,5 kg/h MGN aus dem Kopf der Kolonne K8 aus Schritt (8) 5 versetzt werden.

Strom 15 wird in einem Schritt (8) in eine Destillationskolonne K8 gefahren, die mit Dünnschichtverdampfer, einem als Teilkondensator betriebenen Kopfkondensator sowie Kolonneneinbauten mit strukturierter Packung ausgestattet ist, die 25 theoretische 10 Trennstufen erzeugen. Die Kolonne K8 wird bei einem absoluten Druck von 25 mbar Kopfdruck, 414 K Kopftemperatur und 453 K Sumpfabzugstemperatur betrieben. Das Rücklaufverhältnis wird so eingestellt, dass im Kopfprodukt 1% ADN enthalten sind. Die Kopfabzugsmenge der Kolonne K8 wird so geregelt, dass im Sumpfprodukt 100 Gewpppm MGN enthalten sind.

15 Über Sumpf der Kolonne K8 werden als Strom 16 37 kg/h ADN erhalten. Am Kopfkondensator der Kolonne K8, der bei 393 K betrieben wird, werden als flüssige Phase 3 kg/h MGN als Strom 17 erhalten, das mit 3PN, ADN und flüchtigen Katalysatorzersetzungsprodukten wie Alkylphenolen verunreinigt ist. Der gasförmige Abzug des Kondensators der Kolonne K8 wird in einem Nachkondensator bei 313 K kondensiert, wo- 20 bei 4 kg/h eines Stromes 20 erhalten werden, der in Summe 54% T3PN, C3PN und 4PN sowie 41% MGN enthält.

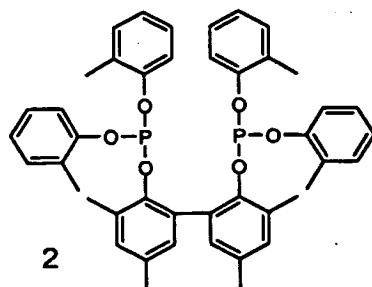
Der Strom 4 aus der Kolonne K2 wird in Schritt (9) in einer Destillationskolonne K9 25 aufgearbeitet, die mit Umlaufverdampfer, Kopfkondensator sowie Kolonneneinbauten mit strukturierter Packung ausgestattet ist, die 35 theoretische Trennstufen erzeugen. Die Kolonne von Schritt (9) wird bei einem absoluten Druck von 46 mbar Kopfdruck, 313 K Kopftemperatur und 338 K Sumpfabzugstemperatur betrieben. Das Rücklauf- 30 verhältnis wird so eingestellt, dass im Kopfprodukt noch 0,5% T3PN enthalten sind.

Über Kopf der Kolonne K9 wird der Strom 19 erhalten (1,4 kg/h), der 65% C2PN und 29% E2M2BN sowie geringe Mengen VCH und VSN enthält.

Über Sumpf der Kolonne K9 wird der Strom 18 erhalten (25 kg/h), der in Summe 35 81% T3PN, C3PN und 4PN sowie 3% T2PN, 1% C2PN und 3% E2M2BN enthält. Strom 18 wird als Rückführstrom in Reaktor R1 zurückgefahrt.

Beispiel 2:

5 In Beispiel 1 wird für die Hydrocyanierung von Butadien ein Katalysatorsystem auf Basis von Nickel(0)-Komplexen mit einem Gemisch von Liganden eingesetzt. Die Ligandmischung zur Hydrocyanierung enthält ca. 80 Mol% Tri(m/p-tolyl)phosphit und 20 Mol% des Chelatphosphits 2:



10 In einem Schlaufenreaktor R1 von 250 l Volumen, der mit einer Strahldüse, Impulsaustauschrohr, externem Umpumpkreislauf und Wärmetauscher zur Abfuhr der Reaktionswärme ausgestattet ist, werden folgende Ströme dosiert:

15 (1) 12 kg/h flüssiger, unstabilisierter, durch Destillation von Wasser befreiter Cyanwasserstoff,

(2) 39 kg/h Pentennitril, erhalten aus einem Verfahren zu Herstellung von linearem Pentennitril gemäß der DE-A-102 004 004 671, bestehend aus in Summe 98% T3PN, C3PN und 4PN sowie 2% E2M2BN,

20 (3) 78 kg/h Pentennitril, erhalten als Strom 18 aus der Kolonne K9 aus Schritt (9), enthaltend in Summe 84% T3PN, C3PN, 4PN sowie 2% T2PN, 1% C2PN und 3% E2M2BN.

(4) 5 kg/h Nickel(0)-Katalysatorlösung, bestehend aus 40% Ligandmischung, 2% Nickel(0) und 3% ZnCl₂, hergestellt gemäß Beispiel 4 der DE-A-103 51 002.

25 Das aus dem Reaktor R1 abgezogene Strom 1 enthält in Summe 54% T3PN, C3PN und 4PN sowie 34% ADN und 3% MGN, entsprechend einem Umsatz von 35% Pentennitril.

30 Strom 1 wird in einem Schritt 2 in einer Verdampferstufe B2 zugeführt, die mit Fallfilmverdampfer und einem Kopfkondensator ausgestattet ist. Die Verdampferstufe B2 wird bei einem absoluten Druck von 20 mbar Kopfdruck, 313 K Kopftemperatur und 343 K Sumpfabzugstemperatur betrieben.

Über Kopf des Verdampfers B2 wird der Strom 4 erhalten (64 kg/h), der in Summe 82% T3PN, C3PN und 4PN sowie in Summe 5% T2PN und C2PN enthält.

Über Sumpf des Verdampfers B2 werden 65 kg/h eines Stromes 3 mit einem Gehalt von in Summe 19% T3PN, C3PN und 4PN sowie in Summe 1% T2PN und C2PN erhalten. Strom 3 enthält zudem die Katalysatorkomponenten Nickel(0), den Ligandmischung und $ZnCl_2$ sowie Katalysatorabbauprodukte.

Strom 3 wird in einem Schritt (3) am unteren Ende einer Gegenstromextraktionskolonne K3 aufgegeben und mit 97 kg/h eines Strom 5, enthaltend 94% Methylcyclohexan sowie verschiedene Pentennitril-Isomere, extrahiert. Der am Kopf der Extraktion erhaltene Strom 6 besteht zu 92% aus dem Extraktionsmittel und enthält neben in Summe 4% T3PN, C3PN und 4PN die Katalysatorkomponenten Nickel(0) und Ligandmischung. Das Zinkchlorid verbleibt vollständig im Sumpfabzug der Extraktionskolonne in Strom 7.

Strom 6 wird in einem Schritt (4) in eine Destillationskolonne K4 gefahren, die mit Fallfilmverdampfer, einem geteilten Sumpf und Kopfkondensator sowie Kolonneneinbauten mit strukturierter Packung ausgestattet ist, die 12 theoretische Trennstufen erzeugen. Die Kolonne wird bei einem absoluten Druck von 125 mbar Kopfdruck, 308 K Kopftemperatur und 361 K Sumpfabzugstemperatur betrieben. Das Rücklaufverhältnis wird so eingestellt, dass in Summe 5% T3PN, C3PN und 4PN im Kopfabzugsstrom enthalten sind.

Zusätzlich zum Strom 6 werden zur Kolonne K4 3 kg/h 3PN dosiert, bestehend aus in Summe 98% T3PN, C3PN und 4PN sowie geringen Mengen anderer Pentennitrile.

Über Kopf der Kolonne K4 wird das Extraktionsmittel zurückgewonnen, das zusammen mit einem kleinen makeup-Strom (10 g/h) von reinem, auf Wasserkonzentration unter 10 ppm getrocknetem Methylcyclohexan zum Ausgleich von Verlusten als Strom 9 in die Extraktionskolonne K3 zurückgefahrt wird.

Am Sumpf der Kolonne K4 wird in Strom 8 der extrahierte Katalysator als Lösung in Pentennitril gewonnen (5 kg/h). Strom 8 enthält 38% Ligandmischung, 1% Ni(0) und in Summe 44% T3PN, C3PN und 4PN. Der Methylcyclohexangehalt in Strom 8 wird in der Kolonne K4 auf 10 Gew.-ppm in Strom 8 eingestellt.

Der in der Extraktionskolonne K3 erhaltene Strom 7 wird in einem Schritt (5) zu einer Destillationskolonne K5 gefahren, die mit Zwangsumlaufentspannungsverdampfer, geteiltem Sumpf, Verstärkungs- und Abtriebsteil mit Kolonneneinbauten aus strukturierter Packung ausgestattet ist, die 9 theoretische Trennstufen erzeugen. Die Kolonne K5

wird bei einem absoluten Druck von 460 mbar Kopfdruck, 342 K Kopftemperatur und 433 K Sumpfabzugstemperatur betrieben.

Über Kopf der Kolonne K5 wird ein Strom 11 erhalten, der in die Destillationskolonne 5 K4 gefahren wird. Das Rücklaufverhältnis der Kolonne K5 wird so eingestellt, dass im hauptsächlich aus Methylcyclohexan (87%) bestehenden Kopfprodukt 5% T3PN enthalten sind.

Über Sumpf der Kolonne K5 wird ein Strom 10 erhalten (62 kg/h), der in Summe noch 10 21% T3PN, C3PN und 4PN sowie 70% ADN und das Nebenprodukt MGN und zusätzlich Katalysatorabbauprodukte zusammen mit $ZnCl_2$ und Nickelcyaniden enthält, die in der Hydrocyanierung in Reaktor R1 gebildet werden.

Der in der Extraktionskolonne K5 erhaltene Strom 10 wird in einem Schritt (6) zu einer 15 Destillationskolonne K6 gefahren, die mit Zwangsumlaufentspannungsverdampfer, geteiltem Sumpf und einem Verstärkungsteil mit Kolonneneinbauten aus strukturierter Packung ausgestattet ist, die 4 theoretische Trennstufen erzeugen. Die Kolonne K6 wird bei einem absoluten Druck von 15 mbar Kopfdruck, 308 K Kopftemperatur und 426 K Sumpfabzugstemperatur betrieben.

Über Kopf der Kolonne K6 wird ein Strom 13 erhalten, der in die Destillationskolonne 20 K9 von Schritt (9) gefahren wird. Das Rücklaufverhältnis der Kolonne K6 wird so eingestellt, dass im hauptsächlich aus Pentennitriilen (93%) bestehenden Kopfprodukt 100 ppm MGN enthalten sind.

Über Sumpf der Kolonne K6 wird ein Strom 12 erhalten (62 kg/h), der in Summe noch 25 1000 ppm Pentennitrite, 89% ADN und 11% Nebenprodukt MGN und zusätzlich Katalysatorabbauprodukte, $ZnCl_2$ und Nickelcyanide enthält.

Strom 12 wird in einem Schritt (7) in einer Verdampferstufe B7 aufgearbeitet, die mit 30 Zwangsumlaufentspannungsverdampfer, Kopfkondensator und nachgeschaltetem Dünnschichtverdampfer B7a zum Einengen des Sumpfproduktes ausgestattet ist. Der Verdampfer wird bei einem absoluten Druck von 1 mbar und 365 K Sumpftemperatur betrieben.

Über Kopf des Verdampfers B7 wird als Roh-ADN der Strom 15 abgezogen (49 kg/h), 35 der neben ADN in Summe 0,1% T3PN, C3PN und 4PN sowie 11% MGN enthält.

Über Sumpf des Dünnschichtverdampfers B7a werden bei 493 K eingeengte Katalysatortrückstände zusammen mit Zinkchlorid als Strom 14 (0,3 kg/h) erhalten, die zur Ver- 40

flüssigung mit 0,1 kg/h MGN aus dem Kopf der Kolonne K7 aus Schritt (8) versetzt werden.

Strom 15 wird in einem Schritt (8) in eine Destillationskolonne K8 gefahren, die mit 5 Fallfilmverdampfer, Kopfkondensator sowie Kolonneneinbauten mit strukturierter Packung ausgestattet ist, die 35 theoretische Trennstufen erzeugen. Die Kolonne K8 wird bei einem absoluten Druck von 7 mbar Kopfdruck, 393 K Kopftemperatur und 443 K Sumpfabzugstemperatur betrieben. Das Rücklaufverhältnis wird so eingestellt, dass im 10 Kopfprodukt 0,10% ADN enthalten sind. Die Kopfabzugsmenge der Kolonne K8 wird so geregelt, dass im Sumpfprodukt 50 Gew.-ppm MGN enthalten sind.

Der Strom 4 aus dem Verdampfer B2 wird in Schritt (9) in einer Destillationskolonne K9 aufgearbeitet, die mit Umlaufverdampfer, Kopfkondensator sowie Kolonneneinbauten mit strukturierter Packung ausgestattet ist, die 35 theoretische Trennstufen erzeugen. 15 Die Kolonne von Schritt (9) wird bei einem absoluten Druck von 46 mbar Kopfdruck, 313 K Kopftemperatur und 338 K Sumpfabzugstemperatur betrieben. Das Rücklaufverhältnis wird so eingestellt, dass im Kopfprodukt noch 500 ppm T3PN enthalten sind.

Über Kopf der Kolonne K9 wird der Strom 19 erhalten (1,6 kg/h), der 66% C2PN und 20 29% E2M2BN sowie geringe Mengen VCH und VSN enthält.

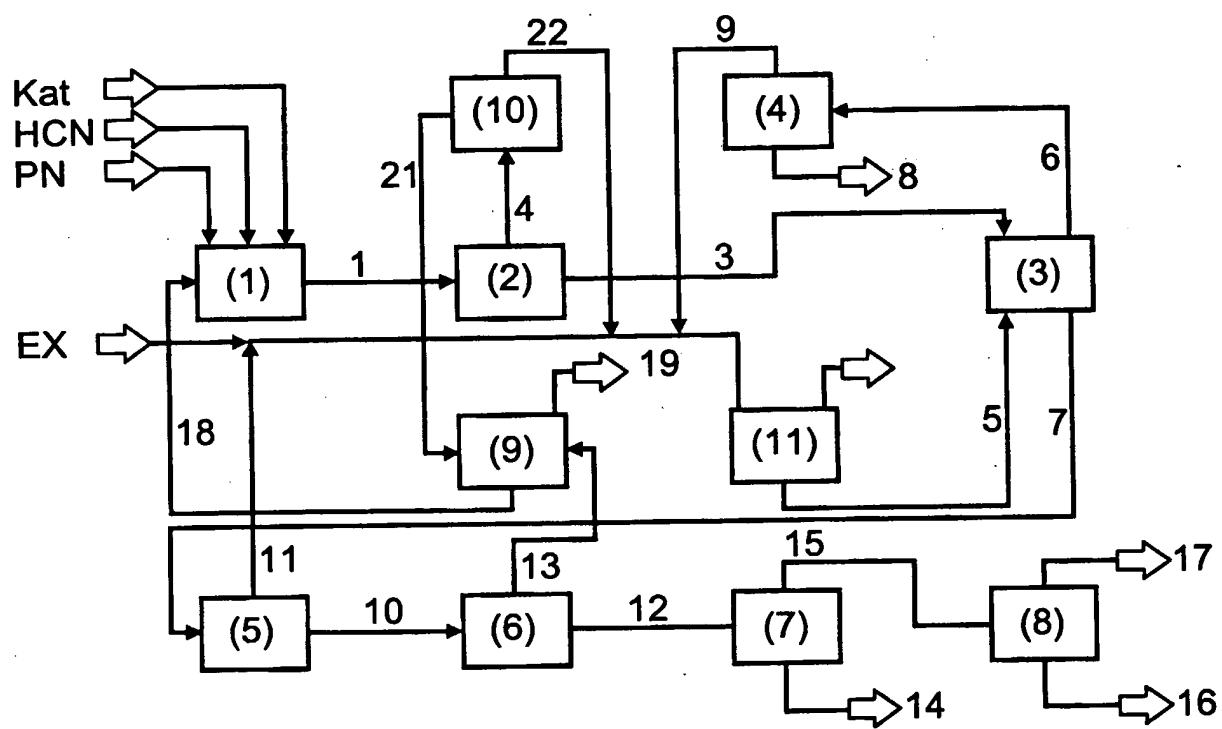
Über Sumpf der Kolonne K9 wird der Strom 18 erhalten (78 kg/h), der in Summe 84% T3PN, C3PN und 4PN sowie 2% T2PN, 1% C2PN und 3% E2M2BN enthält. Strom 18 wird als Rückführstrom in Reaktor R1 zurückgefahrene.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Adipodinitril und Methylglutarnitril, gekennzeichnet durch die folgenden Verfahrensschritte:
 - 5 (a) Umsetzung eines Pentennitrile enthaltenden Eduktstroms mit Cyanwasserstoff in Gegenwart mindestens eines Katalysators und mindestens eines Promotors unter Erhalt eines Reaktionsstroms, der Pentennitrile, den mindestens einen Katalysator, Katalysatorabbauprodukte, den mindestens einen Promotor, Adipodinitril und Methylglutarnitril, enthält,
 - 10 (b) Destillation des Reaktionsstroms unter Erhalt eines an Pentennitrilen angereicherten Stromes 3, der den mindestens einen Katalysator, Katalysatorabbauprodukte, den mindestens einen Promotor, Adipodinitril und Methylglutarnitril enthält, als Sumpfprodukt und eines an Pentennitrilen angereicherten Stromes 4 als Kopfprodukt,
 - 15 (c) Extraktion des Stromes 3 mit einem Extraktionsmittel enthalten in Strom 5 unter Erhalt eines mit Extraktionsmittel angereicherten Stromes 6 als Kopfprodukt, der den Katalysator enthält, und eines an Extraktionsmittel abgereicherten Stromes 7 als Sumpfprodukt, der Katalysatorabbauprodukte, den mindestens einen Promotor, Pentennitrile, Adipodinitril und Methylglutarnitril enthält,
 - 20 (d) Destillation des Stromes 6 unter Erhalt eines den Katalysator enthaltenden Stromes 8 als Sumpfprodukt und eines das Extraktionsmittel enthaltenden Stromes 9 als Kopfprodukt,
 - (e) Destillation des Stromes 7 unter Erhalt eines Stromes 10 als Sumpfprodukt, der Katalysatorabbauprodukte, den mindestens einen Promotor, Pentennitrile, Adipodinitril und Methylglutarnitril enthält, und eines das Extraktionsmittel enthaltenden Stromes 11 als Kopfprodukt,
 - 30 (f) Destillation des Stromes 10 unter Erhalt eines Stromes 12 als Sumpfprodukt, der Katalysatorabbauprodukte, den mindestens einen Promotor, Adipodinitril und Methylglutarnitril enthält, und eines Pentennitrile enthaltenden Stromes 13 als Kopfprodukt,
 - (g) Destillation des Stromes 12 unter Erhalt eines Stromes 14 als Sumpfprodukt, der Katalysatorabbauprodukte und den mindestens einen Promotor enthält, und eines Stromes 15 als Kopfprodukt, der Adipodinitril und Methylglutarnitril enthält,
 - 40 (h) Destillation des Stromes 15 unter Erhalt eines Adipodinitril enthaltenden Stromes 16 als Sumpf und eines Methylglutarnitril enthaltenden Stromes 17 als Kopfprodukt

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Eduktstrom aus einer homogenen Hydrocyanierung von Butadien in Gegenwart eines Nickel(0)-Katalysators stammt.
- 5 3. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass der an Pentennitrilen angereicherte Strom 4 cis-2-Pentennitril und (E)-2-Methyl-2-butennitril enthält und zumindest teilweise unter Erhalt eines an cis-2-Pentennitril und (E)-2-Methyl-2-butennitril abgereicherten Stromes 18 und eines an cis-2-Pentennitril und (E)-2-Methyl-2-butennitril angereicherten Stromes 19 destilliert wird.
- 10 4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass der Strom 13, cis-2-Pentennitril und (E)-2-Methyl-2-butennitril enthält und zumindest teilweise unter Erhalt eines an cis-2-Pentennitril und (E)-2-Methyl-2-butennitril abgereicherten Stromes 18 und eines an cis-2-Pentennitril und (E)-2-Methyl-2-butennitril angereicherten Stromes 19 destilliert wird.
- 15 5. Verfahren nach Anspruch 3 oder 4, dadurch gekennzeichnet, dass der Strom 18 zumindest teilweise in Verfahrensschritt (a) zurückgeführt wird.
- 20 6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass das verwendete Extraktionsmittel wasserfrei ist.
- 25 7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass der Strom 9 und/oder der Strom 11 zumindest teilweise in den Verfahrensschritt (c) zurückgeführt werden.
- 30 8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass Verfahrensschritt (g) als zweistufige Destillation ausgeführt wird, indem der in Verfahrensschritt (g) erhaltene Strom 14 in einem anschließenden Verfahrensschritt (m) ausgequetscht wird und der ausgequetschte Strom 14 mit mindestens einem Teil des in Verfahrensschritt (h) erhaltenen Stroms 17 enthaltend Methylglutarnitril, verdünnt wird.
- 35 9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass das Extraktionsmittel ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend Cyclohexan, Methylcyclohexan, n-Hexan, n-Heptan, isomeren C6-, C7-, C8, C9-Cycloaliphaten, isomeren C6-, C7-, C8, C9-Isoaliphaten, cis-, trans-Decahydronaphthalin und Gemischen davon.

10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass der in Verfahrensschritt (d) erhaltene Strom 9 weniger als 10 Gew.-% Pentennitrile enthält.



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP2005/000777A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C07C253/10 C07C255/04

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 C07C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category ° | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|------------|---|-----------------------|
| Y | US 3 773 809 A (WALTER J,US) 20 November 1973 (1973-11-20) cited in the application column 2, line 9 – line 14 column 3, line 46 – line 49 column 4, line 28 – line 31 column 6, line 19 – line 20 examples 6,8 claim 1 ----- US 4 080 374 A (CORN ET AL) 21 March 1978 (1978-03-21) cited in the application column 2, line 53 – line 56 figure 1 ----- | 1-10 |
| Y | ----- -/- | 1-10 |

 Further documents are listed in the continuation of box C. Patent family members are listed in annex.

° Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "&" document member of the same patent family

| | |
|--|--|
| Date of the actual completion of the international search | Date of mailing of the international search report |
| 24 March 2005 | 07/04/2005 |
| Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl. Fax: (+31-70) 340-3016 | Authorized officer Fitz, W |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP2005/000777

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|----------|---|-----------------------|
| A | US 3 564 040 A (ROLAND GRANVILLE DOWNING ET AL) 16 February 1971 (1971-02-16) cited in the application column 2, line 45 - line 61 ----- | 1 |
| A | US 4 385 007 A (SHOOK, JR. ET AL) 24 May 1983 (1983-05-24) cited in the application example 1 claim 1 ----- | 1 |
| A | EP 0 464 691 A (E.I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY) 8 January 1992 (1992-01-08) column 3, line 2 - line 5 ----- | 1 |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP2005/000777

| Patent document cited in search report | | Publication date | | Patent family member(s) | | Publication date |
|--|---|------------------|--|--|--|--|
| US 3773809 | A | 20-11-1973 | NONE | | | |
| US 4080374 | A | 21-03-1978 | BE CA DE FR GB IT JP JP JP NL | 864203 A1 1119195 A1 2807816 A1 2381749 A1 1560720 A 1158653 B 1377943 C 53105424 A 61041345 B 7801975 A ,B , | | 22-08-1978 02-03-1982 24-08-1978 22-09-1978 06-02-1980 25-02-1987 08-05-1987 13-09-1978 13-09-1986 25-08-1978 |
| US 3564040 | A | 16-02-1971 | BE DE FR GB NL | 733162 A 1930267 A1 2010935 A5 1219995 A 6908981 A ,B | | 17-11-1969 18-12-1969 20-02-1970 20-01-1971 16-12-1969 |
| US 4385007 | A | 24-05-1983 | BE CA DE FR GB IT JP LU NL | 894473 A1 1181425 A1 3235433 A1 2513246 A1 2106517 A ,B 1156109 B 58067353 A 84386 A1 8203671 A | | 23-03-1983 22-01-1985 31-03-1983 25-03-1983 13-04-1983 28-01-1987 21-04-1983 07-06-1983 18-04-1983 |
| EP 0464691 | A | 08-01-1992 | US CA DE DE EP JP JP KR | 4990645 A 2045721 A1 69100793 D1 69100793 T2 0464691 A1 2818503 B2 4230254 A 184879 B1 | | 05-02-1991 28-12-1991 27-01-1994 19-05-1994 08-01-1992 30-10-1998 19-08-1992 15-05-1999 |

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2005/00077

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C07C253/10 C07C255/04

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 C07C

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, CHEM ABS Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile | Betr. Anspruch Nr. |
|-----------|---|--------------------|
| Y | US 3 773 809 A (WALTER J,US) 20. November 1973 (1973-11-20) in der Anmeldung erwähnt Spalte 2, Zeile 9 - Zeile 14 Spalte 3, Zeile 46 - Zeile 49 Spalte 4, Zeile 28 - Zeile 31 Spalte 6, Zeile 19 - Zeile 20 Beispiele 6,8 Anspruch 1 ----- | 1-10 |
| Y | US 4 080 374 A (CORN ET AL) 21. März 1978 (1978-03-21) in der Anmeldung erwähnt Spalte 2, Zeile 53 - Zeile 56 Abbildung 1 ----- | 1-10 -/- |

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

- ° Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
- °A° Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- °E° älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldeatum veröffentlicht worden ist
- °L° Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- °O° Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- °P° Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldeatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsatum veröffentlicht worden ist
- °T° Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldeatum oder dem Prioritätsatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- °X° Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- °Y° Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
- °&° Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

24. März 2005

07/04/2005

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Fitz, W